



UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE,
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1

Discipline : *Chimie* Spécialité : *Molécules et Matière condensée*

Présentée et soutenue publiquement le 2 décembre 2010 par

ZhenMian SHAO

**Les nouveaux systèmes ferroélectriques $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$
(Ln = Pr, Nd, Sm) : synthèse, caractérisations structurales
et mesures électriques sur massifs et couches minces**

Thèse dirigée par :

M. Rachel DESFEUX, Professeur à l'Université d'Artois, UCCS

Composition de la commission d'examen :

Rapporteurs :

M. Gilles POUILLAIN, Professeur à l'IUT de Caen, CRISMAT

M. Pascal MARCHET, Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Limoges, SPCTS

Examineurs :

M. Jean-Raymond GAVARRI, Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var, IM2NP
(Président du jury)

M. Rachel DESFEUX, Professeur à l'Université d'Artois, UCCS

M. Pascal ROUSSEL, Chargé de Recherche au CNRS (HDR), UCCS

M. Sébastien SAITZEK, Maître de Conférences à l'Université d'Artois, UCCS



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, financé par le CNRS et la région Nord - Pas de Calais, a été réalisé au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), plus précisément au sein de l'axe « Chimie du Solide » de l'UCCS, dans les équipes « Nanomatériaux à visée photonique » à Lens et « Oxydes innovants et phases dérivées » à Lille.

Je tiens à remercier le CNRS et la région Nord - Pas de Calais pour avoir financé et rendu ce travail possible.

Je remercie Monsieur Edmond Payen et Monsieur Lionel Montagne, Directeurs successifs de l'UCCS, pour m'avoir accueilli au sein de l'Unité.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Éric Monflier, Directeur Associé de l'UCCS-Artois, Monsieur Francis Abraham et Madame Rose-Noëlle Vannier, Directeur/Directrice successifs de l'axe « Chimie du Solide », pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur Francis Abraham pour m'avoir accordé sa confiance et m'avoir permis d'effectuer ce travail de thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Rachel Desfeux, Professeur à l'Université d'Artois, pour avoir dirigé et encadré ce travail. Tout au long de ces trois années de thèse, il a su orienter mes recherches et prodiguer des conseils avisés pour l'aboutissement de ce manuscrit. Je le remercie également pour toute sa disponibilité et le sacrifice d'une partie de ses vacances afin de m'aider à finaliser ce travail. J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur Olivier Mentré, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir dirigé et encadré ce travail. Sa rigueur scientifique, son esprit dévoué à la recherche, sa disponibilité et son enthousiasme ont permis d'encadrer ce travail avec efficacité.

Je tiens à remercier Monsieur Sébastien Saitzek, Maître de Conférences à l'Université d'Artois, pour ses enrichissantes discussions scientifiques, ses précieux conseils et sa disponibilité pendant ces trois années de travail. Je lui adresse également toute ma reconnaissance pour tout l'aide qu'il a su apporter sur ce travail, il a participé grandement à la réussite de cette thèse; merci! J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur Pascal Roussel,

Chargé de Recherche (HDR) au CNRS, pour sa disponibilité, ses nombreux conseils, notamment sur les études structurales et son aide précieuse dans l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Raymond Gavarrì, Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var, de m'avoir fait l'honneur de présider et d'examiner cette soutenance de thèse. J'exprime également mes remerciements à Monsieur Gilles Poullain, Professeur à l'IUT de Caen, et à Monsieur Pascal Marchet, Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Limoges, de m'avoir fait l'honneur de rapporter et d'examiner ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Antonio Da Costa, Ingénieur d'Étude à l'UCCS-Artois, et envers Monsieur Anthony Ferri, Maître de Conférences à l'Université d'Artois, pour leurs enrichissantes discussions scientifiques et leurs aides précieuses sur les mesures électriques par microscopie à champ proche.

Je remercie également Madame Liliana Mitoseriu, Professeur à l'Université d'Iasi (Roumanie), Madame Felicia Prihor Gheorghiu, doctorante à l'Université d'Iasi, et Monsieur Mohamed Rguiti, Maître de Conférences à l'Université de Valenciennes, pour les mesures électriques macroscopiques qu'ils ont réalisées. Sans oublier mes remerciements adressés à Monsieur Jean-François Blach, maître de Conférences à l'Université d'Artois, à Madame Marielle Huvé, Professeur à l'Université Lille1, à Monsieur Ahmed Addad, Ingénieur de Recherche à l'UMET, à Madame Anne-Marie Blanchenet, Assistant Ingénieure à l'UMET, et à la société Bruker, pour leurs précieuses aides respectives sur les mesures Raman, les analyses MET, les analyses MEB, les coupes lobotomiques et les mesures par DRX haute résolution.

Je remercie vivement tous les membres de l'équipe technique du laboratoire, notamment Madame Nora Djelal, Madame Laurence Burylo, Monsieur Maxence Vandewalle, Monsieur Edouard Capoen, Monsieur Frédéric Capet, Monsieur Luc Maës, Madame Sandrine Saitzek et Monsieur David Kho, pour toutes les analyses effectuées, les aides apportées, et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler au cours de ces trois années.

J'exprime mes vifs remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire, ainsi qu'à tous les thésards, les post-docs et les masters qui ont partagés mon lieu de travail, pour leur

accueil, la bonne ambiance de travail, leur sympathie et les soirées « thésards ». J'adresse un grand merci à Adlane, Alex, Alan, Ana, Aurélien, Chanapa, Daniel, Diana, Émilie, Hend, Hervé, Jean-François, Jérôme, Julien, Laurent, Mihai, Mihaila, Ngan, Nicolas K, Nicolas P, Nina, Rudy, Siham, Sofia, Willy, Vero, Vincent.

Enfin, je remercie tous mes amis et le poker team, pour toutes ces soirées détentes qui m'ont permis de travailler dans la sérénité. J'adresse un grand merci à Alphonse, Arnaud, Aurélie, Benj, Benoit, Chloé, Christian, Claire, Daniel, David P, David D, Gégé, Guigui, Johan, Julie, Laurent, Marjorie, Mathieu, Michou, Pilou, Tom et les autres.

Je termine ces remerciements en adressant un énorme merci à toute ma famille, en Chine et en France, pour tout leur soutien pendant ces trois années de thèse, et sans qui, je ne serai pas là aujourd'hui; merci!

RÉSUMÉ

Les contraintes environnementales préconisent le remplacement des substances à base de plomb présentes dans les équipements électroniques. Dans ce cadre, nous avons synthétisé par voie sol-gel des solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) sous forme massive et en couches minces sur des substrats de $SrTiO_3$ -Nb orientés (100) et (110). Sous forme de céramiques, les propriétés piézoélectriques des solutions solides à structure pérovskite en feuillet sont révélées. Sous forme de couches minces, l'investigation par diffraction de rayons X (DRX) en mode θ/θ montre que les films présentaient une orientation préférentielle (012) lorsqu'ils sont déposés sur des substrats de $SrTiO_3$ orientés (100) et (001) lorsqu'ils sont déposés sur des substrats orientés (110). Des mesures par DRX haute résolution et des cartographies de l'espace réciproque révèlent l'existence d'orientations supplémentaires sur ces films. Ces orientations sont (025) pour les films déposés sur $SrTiO_3$ (100) et (212) pour les films déposés sur $SrTiO_3$ (110). Les mesures électriques réalisées à l'échelle macroscopique laissent présager le caractère ferroélectrique des films. Les études menées à l'échelle locale en microscopie à force piézoélectrique (PFM) confirment la ferroélectricité de tous les films. Cette microscopie met en évidence l'existence de domaines ferroélectriques dans lesquels les vecteurs de polarisation présentent des composantes dans et hors du plan du film, en bon accord avec les mesures en DRX HR. Ces résultats prometteurs placent ces solutions solides comme des candidats potentiels dans le cadre du remplacement des substances à base de plomb dans les équipements électroniques.

Mots clés : $A_2B_2O_7$, solution solide, pérovskite en feuillet, couche mince, sol-gel, diélectrique, piézoélectrique, ferroélectrique, diffraction de rayons X haute résolution, cartographie du réseau réciproque, microscopie à force atomique (AFM), microscopie à force piézoélectrique (PFM).

**The new ferroelectric systems $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
(Ln = Pr, Nd, Sm) : synthesis, structural characterisations
and electrical measurements on bulks and thin films**

ABSTRACT

The environmental constraints advocate the replacement of lead-based substances found in electronic equipments. In this context, we have synthesized $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Pr, Nd, Sm) solid solutions as bulks and thin films deposited on SrTiO_3 -Nb substrates oriented (100) or (110). In ceramics' form, ferroelectric and piezoelectric properties of these layered perovskite solid solutions are found. In thin films' form, the investigation by θ/θ X-ray diffraction (XRD) shows a (012) preferred orientation for the films deposited on (100)- SrTiO_3 substrates and (001) for (110)- SrTiO_3 substrates' films. The measurements by high resolution XRD and reciprocal space mappings reveal the existence of supplementary orientations on these films, which are (025) for films deposited on (100)- SrTiO_3 substrates and (212) for films deposited on (110)- SrTiO_3 substrates. The macroscopic electrical measurements suggest a ferroelectric nature in these samples. The local electrical measurements performed by piezoelectric force microscopy (PFM) confirm the ferroelectricity in all films. This microscope reveals the existence of ferroelectric domains which the polarization vectors have components in and out of film's plane, in good agreement with HR-XRD results.

These promising results place these solid solutions as potential candidates under the replacement of lead-based substances in electronic equipments.

Keywords: $A_2B_2O_7$, solid solution, layered perovskite structure, thin film, sol-gel, dielectric, piezoelectric, ferroelectric, high resolution X-ray diffraction, reciprocal space mapping, atomic force microscopy (AFM), piezoelectric force microscopy (PFM).

TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------------	---

<u>Chapitre I</u> : État de l'Art	5
---	---

I. Définitions	6
I. 1. La diélectricité.....	6
I. 2. La piézoélectricité	7
I. 3. La ferroélectricité	9
II. Matériaux ferroélectriques et applications	12
II. 1. Historique.....	12
II. 2. Différentes applications des matériaux ferroélectriques.....	14
II. 3. Structure de quelques matériaux ferroélectriques classiques	17
III. Les oxydes $A_2B_2O_7$ à structure pérovskite en feuillet	19
III. 1. La famille $A_nB_nO_{3n+2}$	19
III. 2. Le dititanate de lanthane $La_2Ti_2O_7$	22
III. 2. 1. Structures et propriétés de l'oxyde $La_2Ti_2O_7$	22
III. 2. 2. Différentes méthodes de synthèse du composé $La_2Ti_2O_7$ pulvérulent.....	28
III. 2. 3. Les couches minces de $La_2Ti_2O_7$	29
III. 2. 4. Eléments de substitutions répertoriés dans le composé $La_2Ti_2O_7$ massif	30
Conclusion	31

<u>Chapitre II</u> : Synthèses et caractérisations des solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) sous forme de poudres et de céramiques	33
--	----

I. Synthèses et études expérimentales	34
I. 1. Objectifs et substitutions chimiques.....	34
I. 2. Présentation des structures des composés $Pr_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$ et $Sm_2Ti_2O_7$	36
I. 3. Synthèse par voie sol-gel	38
I. 3. 1. Principe	38
I. 3. 2. Synthèses des solutions solides par voie sol-gel.....	40
I. 4. Études thermiques des gels et des poudres	43
I. 4. 1. Analyses thermiques des gels	43
I. 4. 2. Température de synthèse des poudres.....	47

II. Étude structurale des solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Sm$) par diffraction de rayons X.....	50
II. 1. Les solutions solides $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$ et $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$	50
II. 2. La solution solide $(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_2O_7$	53
II. 3. Explication structurale de l'évolution des paramètres de maille dans les trois solutions solides.....	55
III. Caractérisations morphologiques, spectroscopiques et thermiques des solutions solides sous forme de poudres.....	57
III. 1. Morphologie des poudres	57
III. 2. Caractérisation Raman.....	59
III. 3. Détermination de la température de Curie T_c des solutions solides	61
IV. Propriétés électriques des céramiques de la solution solide $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$.....	63
IV. 1. Préparation des céramiques	63
IV. 2. Mesures diélectriques	63
IV. 2. 1. Les céramiques refroidies sous air	63
IV. 2. 2. Les céramiques refroidies sous O_2	66
IV. 2. 3. Vérification de la présence des cations Ti^{3+} dans le composé $La_2Ti_2O_7$ par spectrofluorimétrie	68
IV. 3. Vérification du caractère piézoélectrique.....	69
IV. 4. Caractérisations des propriétés ferroélectriques.....	71
Conclusion :	72

Chapitre III : Synthèses et caractérisations structurales des solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) sous forme de couches minces 75

I. Dépôt des solutions solides en couches minces	76
I. 1. Définition d'une couche mince	76
I. 2. Différentes méthodes de synthèse des couches minces	77
I. 3. Synthèse des solutions solides sous forme de couches minces par spin-coating	82
II. Optimisation des conditions de synthèse des films de $La_2Ti_2O_7$ et de $Nd_2Ti_2O_7$.....	83
II. 1. Dépôts sur des substrats de silicium	83
II. 2. Dépôts sur des substrats de titanate de strontium	86
II. 2. 1. Structure du titanate de strontium $SrTiO_3$	86
II. 2. 2. Optimisation de la température de recuit des films déposés sur des substrats de $SrTiO_3$ orientés (100)	87
II. 2. 2. 1. Cristallinité des films	87
II. 2. 2. 2. Mosaïcité des films	90
II. 2. 2. 2. 1. Principe	90
II. 2. 2. 2. 2. Résultats.....	91

II. 2. 2. 3. Adaptation des composés à structure pérovskite en feuillet sur les substrats de SrTiO ₃ (100)	93
II. 2. 3. Optimisation de la température de recuit des films déposés sur des substrats de SrTiO ₃ orientés (110)	95
II. 2. 3. 1. Cristallinité des films	95
II. 2. 3. 2. Mosaïcité des films	97
II. 2. 3. 3. Adaptation des composés à structure pérovskite en feuillet sur les substrats de SrTiO ₃ (110)	98
II. 2. 3. 4. Identification de la phase obtenue au cours de la synthèse du film de Nd ₂ Ti ₂ O ₇ à 800°C.....	100
II. 2. 4. Etude de l'optimisation du nombre de dépôts des films.....	103
II. 2. 5. Estimation de l'épaisseur des films 1D	105
II. 2. 6. Analyse des couches minces en diffraction électronique en transmission	106
III. Études microstructurales des couches minces de La₂Ti₂O₇ élaborées sur SrTiO₃(100) et sur SrTiO₃(110) par diffraction de rayons X 4 cercles en mode haute résolution	107
III. 1. Principe de la diffraction de rayons X 4 cercles en mode haute résolution	107
III. 2. Résultats obtenus sur les films de La ₂ Ti ₂ O ₇ déposés sur des substrats de SrTiO ₃ orientés (100).....	113
III. 2. 1. Diffraction haute résolution.....	113
III. 2. 2. Carte du réseau réciproque	116
III. 2. 3. Désorientation des films par rapport aux substrats orientés (100)	119
III. 3. Résultats obtenus sur les films de La ₂ Ti ₂ O ₇ déposés sur des substrats de SrTiO ₃ orientés (110).....	119
III. 3. 1. Diffraction haute résolution.....	119
III. 3. 2. Carte du réseau réciproque	122
III. 3. 3. Désorientation des films par rapport aux substrats orientés (110)	124
IV. Les solutions solides (La_{1-x}Ln_x)₂Ti₂O₇ (Ln = Pr, Nd, Sm) déposées sur SrTiO₃(100) et SrTiO₃(110).....	125
IV. 1. Cas des solutions solides déposées sur SrTiO ₃ (100).....	125
IV. 2. Cas des solutions solides déposées sur SrTiO ₃ (110).....	126
IV. 3. Cas particulier du film Sm ₂ Ti ₂ O ₇ déposé sur SrTiO ₃ (110)	127
Conclusion :	130

Chapitre IV : Mesures électriques sur les couches minces.. 131

I. Mesures électriques macroscopiques réalisées sur les couches minces	132
I. 1. Principe.....	132
I. 2. Mesures réalisées sur les couches déposées sur SrTiO ₃ dopé niobium	134
I. 2. 1. Résultats obtenus sur les films déposés sur les substrats de SrTiO ₃ -Nb(100)	134
I. 2. 2. Résultats obtenus sur les films déposés sur les substrats de SrTiO ₃ -Nb(110)	135
II. Mesures électriques locales réalisées sur les couches minces	137
II. 1. La microscopie à champ proche	137

II. 1. 1. Bref historique	137
II. 1. 2. La microscopie à force atomique.....	138
II. 1. 2. 1. Principe	138
II. 1. 2. 2. La sonde.....	139
II. 1. 3. La microscopie à force piézoélectrique	140
II. 2. Morphologie de surface et propriétés électriques locales des films déposés sur SrTiO ₃ -Nb (100)	145
II. 2. 1. Morphologie de surface - Imagerie AFM.....	145
II. 2. 2. Architecture des domaines - Imagerie PFM	148
II. 2. 3. Propriétés de basculement - Manipulation de domaines	151
II. 2. 4. Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase.....	155
II. 2. 5. Cycles piézoélectriques locaux en amplitude	156
II. 2. 6. Conclusion	157
III. 3. Morphologie de surface et propriétés électriques locales des films déposés sur SrTiO ₃ -Nb(110)	158
II. 3. 1. Morphologie de surface - Imagerie AFM.....	158
II. 3. 2. Architecture des domaines - Imagerie PFM	160
II. 3. 3. Propriétés de basculement - Manipulation de domaines	163
II. 3. 4. Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase.....	166
II. 3. 5. Cycles piézoélectriques locaux en amplitude	167
II. 3. 6. Conclusion	168
II. 3. 7. Cas particulier du film de Sm ₂ Ti ₂ O ₇ déposé sur SrTiO ₃ -Nb(110)	169
Conclusion :	173

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	175
--------------------------	-----

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	179
-----------------------------------	-----

Annexe 1	191
Annexe 2.1.....	192
Annexe 2.2.....	193

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le domaine des nanotechnologies est actuellement en plein essor, notamment en raison d'une course effrénée à la miniaturisation des dispositifs électroniques. Cette démarche nécessite en outre la recherche de nouveaux matériaux sous forme de couches minces ayant des performances de plus en plus élevées. Parmi les performances recherchées, celles qui portent sur les propriétés ferroélectriques sont considérablement étudiées dans le monde actuellement [[Daglish2000](#)]. En effet, ces matériaux présentent un grand intérêt économique dans l'industrie de la micro- et de la nano-électronique.

Les applications potentielles de ces matériaux concernent aussi bien les systèmes micro- et nano-électromécaniques (filtres, résonateurs acoustiques, capteurs, ...) que les mémoires ferroélectriques (DRAM, FeRAM) [[Godefroy1996](#)]. En raison de leurs performances très élevées, la plupart des matériaux ferroélectriques actuellement employés sont à base de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, solution solide de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ,...) [[Shirane1952](#), [Swartz1984](#)]. Or, dès 2002, l'Union Européenne via la directive [2002/95/CE], et la France, en 2005, par un décret [n°2005-829 du 20 juillet 2005 ; NOR : DEVX0400269D], visent à éradiquer l'utilisation de substances jugées dangereuses pour la santé et l'environnement dans les composants électroniques.

Dans ce contexte de contraintes environnementales, la recherche de nouveaux composés exempts de plomb ainsi que leur mise en forme en couches minces s'avèrent donc indispensables. Différents groupes de recherche dans le monde travaillent sur des matériaux aux structures et compositions diverses telles que BaTiO_3 ($T_c \approx 120^\circ\text{C}$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($T_c \approx 675^\circ\text{C}$), $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($T_c \approx 320^\circ\text{C}$), etc.... [[Wul1945](#), [VanLanduyt1969](#), [Smolenski1961](#)]. Toutefois, à ce jour, aucun d'entre eux ne conduit à des performances similaires à ceux contenant du plomb.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à de nouvelles phases ferroélectriques sans plomb peu ou pas étudiées, à base d'oxydes de lanthanides et de métaux de transition du type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillet [[Nanot1974](#)]. Plus précisément, nous nous focalisons sur la substitution du lanthanide La dans le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ afin d'étudier leurs propriétés ferroélectriques [[Gasperin1975](#), [Nanamatsu1974](#)]. Ce composé ferroélectrique a la

particularité de posséder une température de Curie (T_c) remarquable d'environ 1500°C. Cette T_c élevée est un avantage indéniable pour ce matériau en comparaison avec celles d'autres composés comme $BaTiO_3$ pour lequel $T_c \approx 120^\circ\text{C}$, car elle lui permet des applications potentielles dans des milieux extrêmes où la température est particulièrement élevée (actionneurs pour modulation de carburant par exemple).

Ce travail s'inscrit plus particulièrement dans la synthèse par voie sol-gel de solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) à structure type pérovskite en feuillet et la caractérisation de leurs propriétés structurales, morphologiques et ferroélectriques. Les films sont synthétisés par la technique de spin-coating, et caractérisés principalement par diffraction de rayons X (« classique » et en mode haute résolution) et par microscopie à champ proche à l'échelle locale. Les substrats utilisés dans cette étude sont principalement le titanate de strontium ($SrTiO_3$) dopés ou non au niobium et orientés (100) ou (110).

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art des composés étudiés ainsi qu'au rappel de quelques définitions et propriétés qui caractérisent les matériaux ferroélectriques. La structure cristalline et les propriétés physiques des composés à structure pérovskite sont ensuite présentées. La famille $A_nB_nO_{3n+2}$ à laquelle appartient le composé $La_2Ti_2O_7$ ($n = 4$) est détaillée. Ce chapitre se termine par une étude bibliographique menée sur l'oxyde $La_2Ti_2O_7$, en répertoriant notamment ses propriétés structurales et électriques.

Le deuxième chapitre est dédié, dans une première partie à l'étude des conditions de synthèse par voie sol-gel des poudres et des céramiques de solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$), et dans une seconde partie aux analyses structurales et aux propriétés morphologiques des poudres obtenues. Dans une troisième partie, les mesures électriques réalisées sur les céramiques sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales des solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) déposées sous forme de couches minces. La technique sol-gel utilisée pour fabriquer nos films sera tout d'abord décrite. Une étude des conditions de synthèse basée sur l'optimisation des propriétés structurales est ensuite présentée. Enfin, des résultats structuraux obtenus par diffraction de rayons X en mode haute

résolution sur les films déposés sur les substrats de SrTiO₃ orientés (100) et (110) sont exposés.

Le quatrième et dernier chapitre est principalement dédié aux mesures électriques réalisées à l'échelle locale sur les solutions solides de (La_{1-x}Ln_x)₂Ti₂O₇ (Ln = Pr, Nd, Sm) en couches minces. Les études portent sur des films déposés sur les substrats de SrTiO₃ dopé niobium et orientés (100) ou (110). Après la présentation de quelques résultats obtenus à l'échelle macroscopique, les mesures réalisées à l'échelle locale par microscopie à force atomique en mode piézoréponse sont exposées. Via son mode imagerie et son outil spectroscopique, cette microscopie permet d'accéder à l'architecture des domaines, aux propriétés de basculement ainsi qu'à l'activité piézoélectrique des films.

Chapitre I

État de l'Art

Ce chapitre propose de recenser quelques propriétés essentielles qui caractérisent les matériaux ferroélectriques. Dans un premier temps, nous réaliserons une brève présentation historique des matériaux ferroélectriques ainsi que de leurs principales applications. Dans un second temps, nous présenterons la structure cristalline et les propriétés physiques de matériaux ferroélectriques classiques de type pérovskite. Puis, nous présenterons plus en détail les composés à structure pérovskite en feuillet de la famille $A_nB_nO_{3n+2}$ qui font l'objet de cette thèse. Dans cette partie, nous décrirons les structures types de ces composés pour $n = 1$ à 6. Les travaux de ce mémoire étant particulièrement consacrés aux composés $A_2B_2O_7$ ($n = 4$), nous nous focaliserons sur une description détaillée des propriétés structurales et physiques de l'oxyde $La_2Ti_2O_7$. Enfin, nous recenserons par une étude bibliographique les différentes méthodes de synthèses utilisées par le passé pour l'obtention de ce composé sous forme de poudres ou de couches minces. Nous évoquerons également les éléments qui ont été utilisés afin de substituer le lanthane et le titane.

I. Définitions

I. 1. La diélectricité

Un diélectrique est défini comme une substance dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être polarisable sous l'action d'un champ électrique [Fournié2008]; cette polarisation conduit à l'apparition de charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leurs positions d'équilibre [Eyraud1967]. Communément, un diélectrique est assimilé à un isolant électrique, qui placé entre deux électrodes, se comporte comme un condensateur et emmagasine de l'énergie électrostatique.

Au niveau macroscopique, un diélectrique est caractérisé par sa constante diélectrique (ou permittivité relative) ϵ_r et ses pertes diélectriques ($\tan \delta$). La permittivité relative d'un matériau est définie comme étant le rapport entre la permittivité absolue du matériau « ϵ » et la permittivité du vide « ϵ_0 » ($\epsilon_0 = 1/(36\pi \cdot 10^9) = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m). Cette valeur traduit directement la capacité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie électrostatique :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad \epsilon_r > 1$$

Les pertes diélectriques dans un matériau se manifestent par la présence de courants d'absorption sous l'effet d'une tension continue. Sous l'effet d'une tension alternative, elles

se traduisent quantitativement par la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$), qui correspond à l'existence d'un déphasage entre le courant de déplacement et la tension alternative appliquée au matériau.

Un bon matériau diélectrique aura donc une valeur de permittivité élevée et des pertes diélectriques faibles.

I. 2. La piézoélectricité

Le préfixe « piézo » du mot « piézoélectricité » vient du verbe grec « *piezo* ou *piezein* ($\pi\acute{\epsilon}\zeta\epsilon\iota\nu$) », qui signifie « serrer » ou « presser ». La piézoélectricité traduit la propriété de certains matériaux à se polariser sous l'action d'une contrainte mécanique de façon proportionnelle, c'est l'« effet piézoélectrique direct » [Eyraud1967]. Lorsque la pression est remplacée par une traction, la polarisation électrique change de sens. Cet effet est réversible. Un matériau soumis à un champ électrique subit une déformation mécanique, c'est l'« effet piézoélectrique indirect » ou l'« effet piézoélectrique inverse ».

La polarisation qui apparaît sous l'action d'une contrainte mécanique est analogue à celle qui apparaît dans un diélectrique soumis à un champ électrique.

La première observation qualitative de la piézoélectricité est attribuée à Haiiy en 1817. Ce n'est qu'en 1880 que les frères Pierre et Jacques Curie mettent en évidence l'effet piézoélectrique direct en étudiant les cristaux naturels tels que le quartz, la topaze, et le sel de Seignette [Curie1880]. En 1881, Lippmann suggère l'existence de l'effet piézoélectrique inverse qui est vérifié expérimentalement par les frères Curie au cours de la même année.

L'effet piézoélectrique dans un matériau est directement lié à sa structure cristalline. En effet, pour qu'un cristal soit piézoélectrique, il faut que sa structure soit dépourvue de centre de symétrie. Parmi les 32 classes de symétrie répertoriées, 21 classes sont non centrosymétriques, cependant, des études ont montré que la classe hémédrique du système cubique (432) ne peut présenter l'effet piézoélectrique [Eyraud1967]. En conséquence, il existe 20 classes piézoélectriques. Parmi elles, 10 sont pyroélectriques ; ceci signifie que les substances correspondantes présentent une polarisation spontanée qui varie en fonction de la température. Ces substances sont caractérisées par leurs coefficients pyroélectriques Π qui s'expriment en « $C.m^{-2}.K^{-1}$ ». Enfin, il existe les classes ferroélectriques qui sont un sous-groupe de ces

classes pyroélectriques. La [figure 1.1](#) montre la classification des propriétés électriques des 32 groupes ponctuels. Les 10 groupes ponctuels pyroélectriques sont répertoriés dans l'[annexe 1](#).

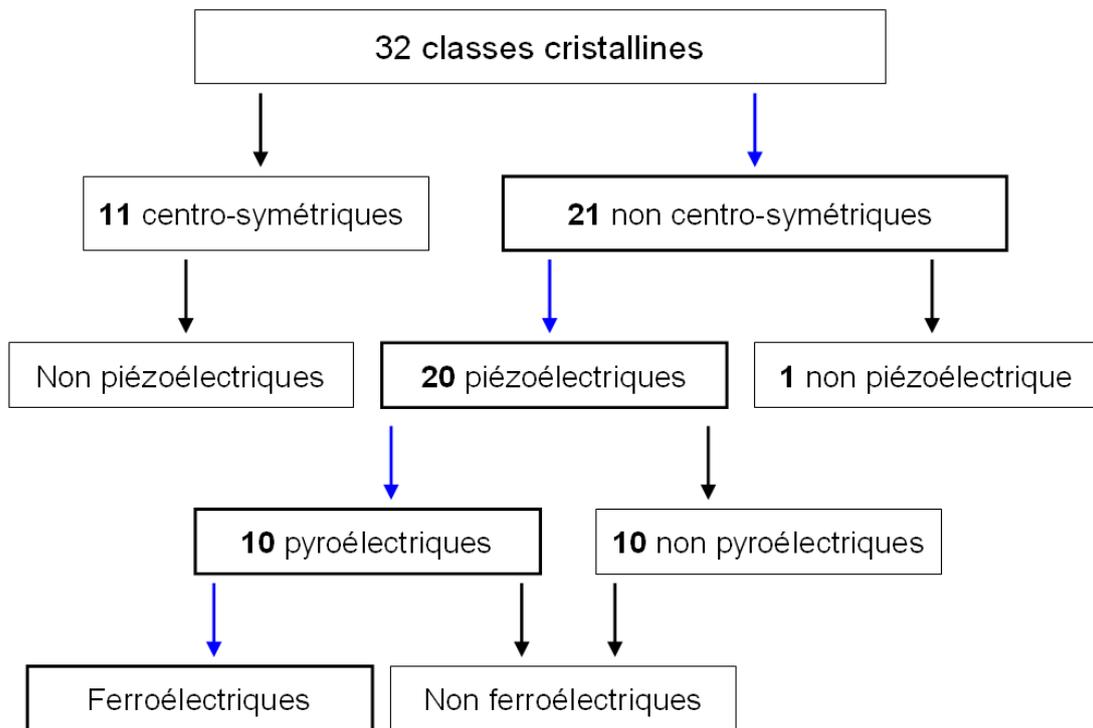


Figure 1.1 : Classification des 32 classes cristallines [[Lines1977](#)]

Les équations de la piézoélectricité relient une variable mécanique (déformation ou contrainte) et une variable électrique (polarisation électrique ou champ électrique). Comme les matériaux piézoélectriques sont anisotropes, leurs propriétés sont représentées par des coefficients piézoélectriques tensoriels ayant pour indices 1, 2, 3 représentant les trois directions orthogonales O_x , O_y , O_z des axes du trièdre de référence. Le plus utilisé est le coefficient piézoélectrique de charge « d » (exprimé en C/N ou m/V) qui exprime la proportionnalité entre la contrainte exercée sur le matériau et l'induction électrique à champ nul ou constant. Ce coefficient est noté de façon simplifiée avec deux indices « d_{ij} », « i » et « j » représentent respectivement la direction du champ électrique appliquée et la direction de la contrainte induite.

I. 3. La ferroélectricité

Une substance ferroélectrique est définie comme une substance pyroélectrique dans un intervalle de température donné, c'est-à-dire qu'elle possède une polarisation spontanée et permanente en l'absence de champ électrique extérieur appliqué. De plus, la polarisation d'une telle substance peut être inversée sous l'action d'un champ électrique de sens opposé. L'inversion de la polarisation sous champ peut être mise en évidence par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué, ce qui engendre un cycle d'hystérésis, caractéristique des ferroélectriques [Micheron1985].

L'existence de la polarisation spontanée dans ces matériaux est liée à leur structure non centro-symétrique, c'est-à-dire à leur anisotropie et au fait que le barycentre de leurs charges électriques positives et négatives n'est pas confondu. La figure 1.2 schématise une maille « non polaire » et une maille « polaire ».

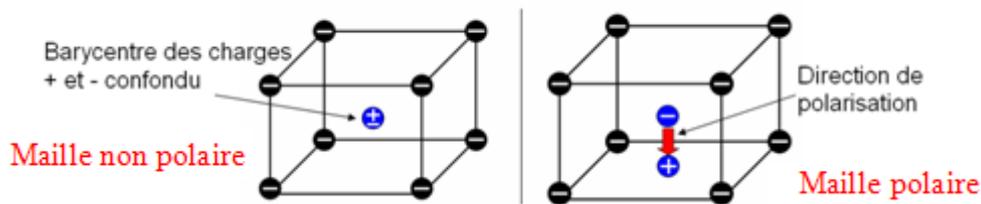


Figure 1.2 : Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire

A l'échelle macroscopique, un matériau ferroélectrique est divisé en régions appelées « domaines » à l'intérieur desquels les dipôles électriques sont orientés de façon uniforme et homogène dans le même sens. A l'intérieur d'un grain ou d'un cristal, ces domaines sont séparés entre eux par des régions électriquement perturbées appelées « murs » ou « parois » de domaines [Eyraud1990]. Sous l'action d'un champ électrique externe, l'architecture des domaines évolue. La figure 1.3 montre une représentation simplifiée de l'évolution de la forme et de la taille des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe.

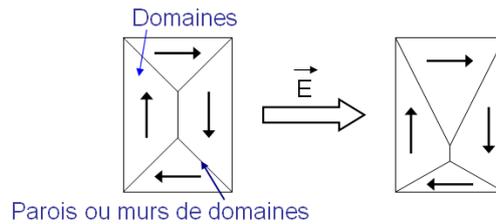


Figure 1.3 : Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe.

En l'absence de champ électrique extérieur, le vecteur de polarisation qui caractérise chaque domaine est orienté aléatoirement de façon à conférer au matériau une propriété non polaire à l'échelle macroscopique lorsque tous les domaines sont pris en compte dans l'échantillon [Godefroy1996]. En appliquant un champ électrique externe, le déplacement des parois conduit à l'agrandissement des domaines qui sont polarisés dans le sens du champ électrique appliqué.

La variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué n'est pas linéaire, mais se présente sous la forme d'un cycle d'hystérésis. La figure 1.4 montre l'évolution de l'architecture des domaines à différentes valeurs remarquables au cours de son cycle d'hystérésis.

La résultante des vecteurs de polarisation issus des domaines du matériau ferroélectrique est égale à zéro initialement à champ nul. L'application d'un champ électrique dans une direction et un sens donnés conduit à la croissance des domaines ayant leur vecteur de polarisation dirigé dans le sens du champ électrique appliqué jusqu'à saturation, ce qui correspond à la « polarisation à saturation » \mathbf{P}_{sat} . En diminuant le champ électrique appliqué jusqu'à champ nul, le matériau ferroélectrique reste polarisé, et pour un champ nul, la valeur de la polarisation correspond à la « polarisation rémanente » \mathbf{P}_r . Il existe une valeur de champ pour laquelle la polarisation du matériau redevient nulle, elle correspond au « champ coercitif » \mathbf{E}_c . Au cours du cycle, on peut ainsi inverser la polarisation en inversant le champ appliqué. Les unités de la polarisation et du champ électrique appliqué les plus couramment utilisées sont respectivement le « $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ » et le « kV/cm ».

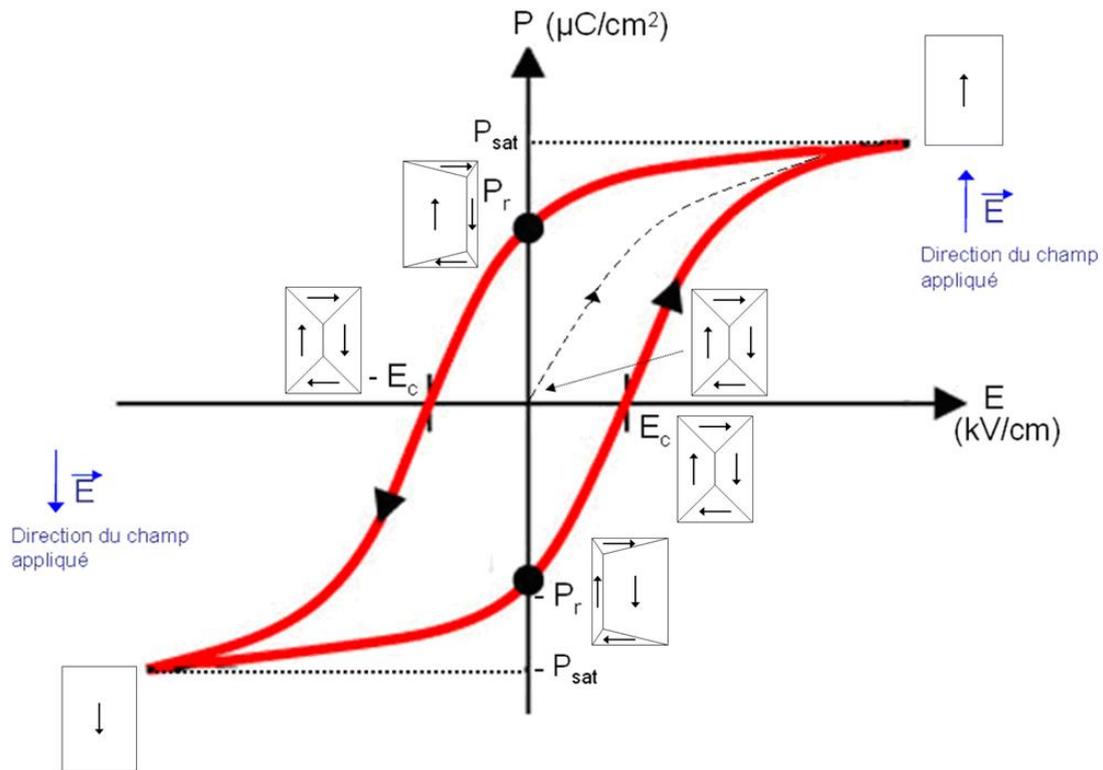


Figure 1.4 : Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines au cours d'un cycle d'hystérésis

Les ferroélectriques étant un sous-groupe des pyroélectriques, leur polarisation spontanée varie donc en fonction de la température. Au dessus d'une certaine température, dite « température de Curie » T_c , la polarisation spontanée disparaît et la substance passe alors de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique ou diélectrique linéaire [Godefroy1996], la permittivité relative ϵ_r du matériau atteint alors sa valeur maximale. Ainsi, dans une grande gamme de température autour de T_c , on peut observer un pic très accentué de la constante diélectrique ; on peut alors assimiler le sommet du pic à la T_c du matériau. La figure 1.5 montre l'exemple d'une mesure de la permittivité réalisée sur une céramique de BaTiO_3 en fonction de la température. Comme nous pouvons le constater, différents pics apparaissent. Ils sont liés aux changements de systèmes cristallins du composé avec la température, cet oxyde étant rhomboédrique jusqu'à $\approx -100^\circ\text{C}$, orthorhombique de $\approx -100^\circ\text{C}$ à $\approx 5^\circ\text{C}$, tétragonal de $\approx 5^\circ\text{C}$ à $\approx 120^\circ\text{C}$, et cubique paraélectrique au dessus de sa T_c ($\approx 120^\circ\text{C}$) [Merz1949].

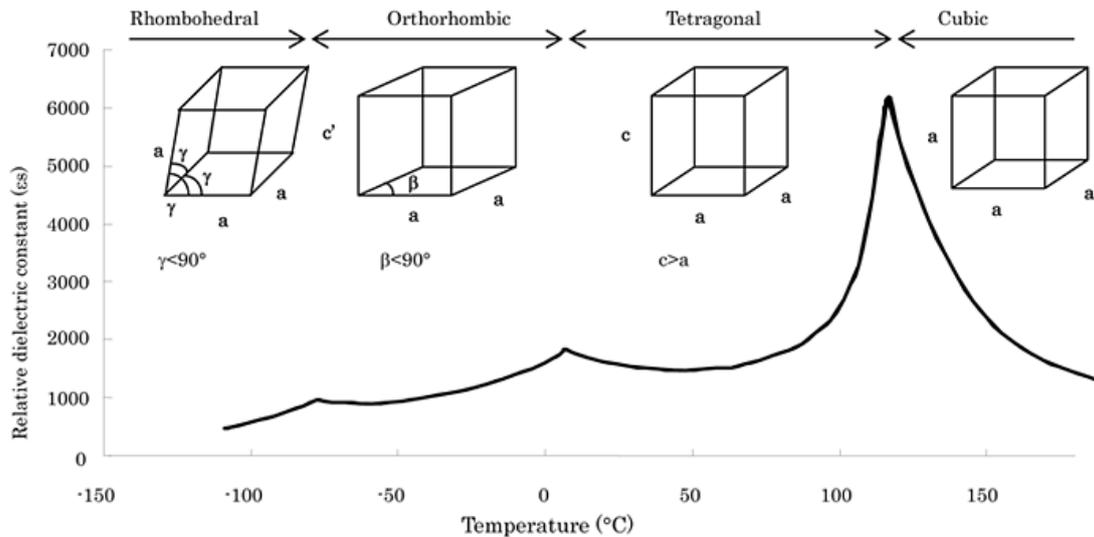


Figure 1.5 : Permittivité en fonction de la température mesurée sur une céramique de BaTiO_3

La transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique correspond au passage d'un état non centro-symétrique polaire à un état non-polaire de symétrie plus élevée. La transition peut être *brutale*, de première ordre, de type « displacif » (c'est le cas de l'échantillon de BaTiO_3), ou *douce*, de second ordre, de type « ordre-désordre » [Godefroy1996].

Les valeurs de la polarisation rémanente, du champ coercitif, de la permittivité relative, de la température de Curie ou encore des constantes piézoélectriques confèrent aux matériaux ferroélectriques des applications multiples et diversifiées. Selon l'application recherchée, le matériau choisi sera développé et ses caractéristiques optimisées.

II. Matériaux ferroélectriques et applications

II. 1. Historique

Le premier matériau ferroélectrique appelé « sel de Seignette » ou « sel de Rochelle » ($\text{NaK}_4\text{C}_4\text{HO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fut découvert en 1655 par Maistre Elie Seignette, apothicaire à la Rochelle [Micheron1985]. A l'époque, ce composé fut employé surtout pour ses vertus curatives multiples, mais ce n'est qu'en 1818 que Sir David Brewster découvrit ses propriétés pyroélectriques. La pyroélectricité était connue en Europe depuis 1703 via des navigateurs

hollandais en rapportant de Ceylan un minéral appelé la tourmaline ($\text{Al}_6\text{Y}_3\text{Na}[(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH},\text{F})_4]$ avec $\text{Y} = \text{Mg}, (\text{Fe}, \text{Mn})$ ou (Li, Al)).

La structure cristalline complexe du sel de Seignette a longtemps freiné les recherches sur la ferroélectricité. En effet, les chercheurs de l'époque pensaient que cette propriété était exotique et requérait des caractéristiques bien particulières pour exister (liaisons hydrogène notamment); toutefois, ils ne réussirent pas à le démontrer expérimentalement.

Ce n'est qu'en 1880, avec la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie dans les composés tels que la tourmaline, le quartz, le topaze, le sel de Seignette, etc... [\[Curie1880\]](#) et l'étude de leur structure cristalline que la compréhension du lien entre la symétrie cristalline et la polarisabilité du cristal avança à grands pas.

L'une des premières applications des propriétés piézoélectriques apparut en 1916-17, avec la construction par Paul Langevin d'un générateur d'ondes ultrasonores, qui permit de faire des mesures et des détections dans les conditions sous-marines.

L'origine de la ferroélectricité fut attribuée à W.F.G. Swann en 1924 en étudiant le sel de Seignette. Celui-ci mit en évidence l'existence de cycles d'hystérésis en mesurant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué et de la température. Il propose le terme de « ferroélectricité » pour décrire ce phénomène [\[Cross1987\]](#). En 1937, H. Jaffre annonça que la phase cristalline des ferroélectriques changeait à T_c . En 1940, H. Mueller publia la théorie complète du phénomène [\[Mueller1940\]](#).

L'intérêt que présenta la ferroélectricité à la communauté scientifique permit la découverte de nombreux nouveaux matériaux ferroélectriques. Ainsi, dans les années 1930-1940, J. West découvrit le composé Dihydrogène Phosphate de Potassium « KDP » (KH_2PO_4) [\[West1930\]](#) ; cinq ans plus tard, G. Busch et P. Scherrer montrèrent qu'il était ferroélectrique. Dans les années 1940, la découverte du titanate de baryum (BaTiO_3) à structure pérovskite par différentes équipes de chercheurs [\[Wainier1938, Ogawa1946, Wul1945, VonHippel1944\]](#) donna un nouvel élan à cette propriété. Par la suite, de nombreux matériaux à structure pérovskite virent le jour, tels que les composés LiNbO_3 , KNbO_3 , YMnO_3 , etc... [\[Cross1987\]](#).

La découverte de la solution solide de titano-zirconate de plomb « PZT » ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) aux propriétés ferro- et piézoélectriques remarquables par G. Shirane et A. Takeda en 1952 donna un second souffle à la recherche et permit de nombreuses applications [Shirane1952]. Dès lors, afin d'améliorer les propriétés de ces oxydes, de nombreuses études basées sur la substitution d'éléments par d'autres éléments eurent lieu. Mais aucune ne permit de mettre en évidence l'existence de composés aux propriétés supérieures à celles du PZT, hormis celles qui portaient sur quelques dérivés tels que les oxydes $\text{Pb}_{1-3y/2}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ « PLZT » et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ « PMN-PT ».

Dans les années 1980-1990, le monde de l'électronique et de la microélectronique connut un essor considérable. Dans les années 2000, le succès de l'industrie de la micro- et de la nano-électronique conduisit à une course à la miniaturisation de plus en plus vive. Que se soit sous forme de céramiques ou de couches minces, de plus en plus d'études furent menées sur les matériaux ferroélectriques aux propriétés riches et fascinantes. C'est le cas notamment des études qui portent sur la recherche de nouveaux matériaux ferroélectriques sans plomb, ou celles qui sont menées sur le couplage entre les propriétés électriques et magnétiques (cas des composés multiferroïques) [Ravindran2006].

II. 2. Différentes applications des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques étant, par définition, pyroélectriques, piézoélectriques et diélectriques, cela leur confère de nombreuses applications (mémoires ferroélectriques, condensateurs « high-k », actuateurs, capteurs piézoélectriques...). Nous allons citer quelques exemples de ces applications [Godefroy1996] :

- Dans le cas des mémoires ferroélectriques non volatiles (FeRAM), les matériaux considérés se présentent sous forme de couches minces. Les matériaux utilisés requièrent une polarisation rémanente importante et un faible champ coercitif. En bref, cette application repose sur les propriétés des domaines ferroélectriques et plus particulièrement sur la direction et le sens des vecteurs de polarisation qui caractérisent les domaines considérés pour cette application. Toute « unité » caractérisant un film ferroélectrique et ses électrodes (condensateur) peut être considérée comme un élément de mémoire, et peut donc posséder une polarisation $+P_r$ ou $-P_r$ dès lors que le vecteur de polarisation est orienté dans un sens ou

dans l'autre. Ces polarisations de sens opposées $+P_r$ et $-P_r$ correspondent alors aux valeurs binaires 1 ou 0 ; ceci caractérise une mémoire ferroélectrique non volatile. L'état de mémoire reste inchangé même après la coupure de la tension. Seule l'application d'un champ électrique externe suffisant (supérieur à E_c) permet de faire basculer le domaine et par voie de conséquence, de modifier l'état de la mémoire. Par ailleurs, les matériaux ferroélectriques choisis pour constituer ces unités doivent présenter des caractéristiques de « fatigue » intéressantes. En somme, ils doivent être capable de résister à un nombre élevé de renversement de polarisation sans que les propriétés ferroélectriques ne se dégradent au cours du temps (durée de vie la plus longue possible). Actuellement, les PZT présentent de très bonnes caractéristiques de fatigue. Le nombre de retournement possible, sans que ses propriétés ne se dégradent, atteint 10^{11} . Au-delà, les valeurs de polarisation chutent et rendent le « condensateur » hors service. L'épaisseur des couches minces est généralement comprise entre 150 et 300 nm. Ceci conduit à des valeurs de tensions à appliquer pour retourner le vecteur de polarisation inférieures à 5 V environ.

- En ce qui concerne les condensateurs à couche mince ferroélectrique et les mémoires dynamiques à accès aléatoire (DRAM), les matériaux fabriqués requièrent une constante diélectrique élevée et de faibles pertes diélectriques. Pour les condensateurs, les matériaux utilisés sont communément le $BaTiO_3$, le $BaSrTiO_3$ et le PZT. Pour les mémoires DRAM, le $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ est également utilisé.

- Dans le cas d'applications comme les détecteurs thermiques de radiations infrarouges, de forts coefficients pyroélectriques sont requis.

- De bons coefficients piézoélectriques permettent des applications comme transducteurs et actuateurs. Le transducteur est un dispositif permettant de convertir une grandeur physique en une autre. L'actuateur est employé le plus couramment en automobile, il permet de réguler le débit et la pression d'un fluide (air, gasoil, huile). Ces applications reposent sur l'effet piézoélectrique direct ou indirect.

- Dans le cas des applications pour l'optique, les matériaux ferroélectriques possèdent généralement des propriétés non linéaires intéressantes. Ils permettent ainsi d'augmenter les valeurs des composantes de tenseurs d'ordre 2 et 3 par rapport à celles des cristaux non polaires grâce à leur polarisation rémanente. Les applications des matériaux en optique nécessitent une très bonne qualité et une très bonne mise en forme. En effet, il faut

d'excellents monocristaux, des céramiques parfaitement transparentes ou des couches minces parfaitement cristallisées et orientées. Un autre intérêt des matériaux ferroélectriques est qu'ils permettent de contrôler les indices « n » des milieux considérés via l'application d'un champ électrique en jouant sur les effets électro-optiques. Ceci permet en outre de contrôler la vitesse de la lumière dans le milieu et sa phase à la sortie du milieu. Les ferroélectriques sont employés en optique comme commutateurs à guide d'onde optique ou bien encore comme modulateurs (modulateur spatial de lumière en réponse à un signal optique commandé électriquement par exemple).

Le [tableau 1.1](#) regroupe les propriétés de quelques matériaux ferroélectriques et des exemples de leurs domaines d'application.

Composés	P_r ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	E_c ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	d_{ij} ($\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$)	ϵ_{ij} relative	Applications
PZT	(25 à 47)	(150 à 500)	(8 à 20)	$d_{33}=(71 \text{ à } 570)$ $d_{31}=(-60 \text{ à } -116)$ $d_{15}=(-27 \text{ à } -274)$	(500 à 2500)	1, 2, 3 , 4, 5, 6, 7, 8
BaTiO ₃	26	130	1	$d_{31}=33 \text{ à } 103$ (78) $d_{33}=85 \text{ à } 316$ (190) $d_{15}=392$ (265)	$\epsilon_{11}=2000 \text{ à } 4000$ $\epsilon_{33}=160 \text{ à } 700$ (1000 à 7000)	2, 3, 7
KNbO ₃	31	435	1	$d_{15}=215$ $d_{24}=159$	$\epsilon_{11}=160$ $\epsilon_{22}=1000$ $\epsilon_{33}=55$	6, 7, 9
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	50 (\bar{a}) 4 (\bar{c})	675	7	$d_{33}=20$	$\epsilon_{11}=250$ $\epsilon_{22}=150$ $\epsilon_{33}=140$	1, 7
LiNbO ₃	71	1210	10	$d_{15}=68$ $d_{31}=-1$ $d_{22}=21$ $d_{33}=6$	$\epsilon_{11}=84$ $\epsilon_{33}=30$	4, 7, 8, 9
KH ₂ PO ₄	4,8 à -170 $^{\circ}\text{C}$	-150	0,6 à 200 $^{\circ}\text{C}$	$d_{14}=1,28$ $d_{36}=20,9 \text{ à } 20^{\circ}\text{C}$ $d_{36}=1470 \text{ à } -150^{\circ}\text{C}$	$\epsilon_{11}=58$ $\epsilon_{33}=48$	

Tableau 1.1 : Propriétés de quelques matériaux ferroélectriques et quelques exemples de leurs applications (chiffres entre parenthèses, valeurs mesurées sur des céramiques ; chiffres sans parenthèses, valeurs mesurées sur des monocristaux) [Godefroy1996]

Applications : 1) Mémoires non volatiles, 2) RAM dynamique, 3) Condensateurs à couches minces, 4) Substrats pour ondes acoustiques de surface, 5) Micro-actuateurs, 6) Capteurs pyroélectriques, 7) Dispositifs pour guides d'ondes optiques, 8) Modulateurs spatiaux de lumière, 9) Doubleurs de fréquence

Normal → technologie démontrée, **Gras** → technologie en développement

II. 3. Structure de quelques matériaux ferroélectriques classiques

Dans cette partie, nous allons présenter la structure et les caractéristiques de quelques oxydes ferroélectriques classiques connus. Nous nous attacherons principalement aux composés BaTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ à structure pérovskite qui sont les plus étudiés à ce jour.

La structure pérovskite type, de formule chimique « ABO_3 », pour laquelle A est un cation de rayon ionique élevé et de coordinance douze, et B un cation de plus faible rayon ionique situé au centre d'octaèdres et de coordinance six, est ainsi nommée en raison de la structure cristalline qui caractérise le minéral naturel CaTiO_3 appelé « la pérovskite » [Eyraud1967]. Dans une pérovskite parfaite, c'est-à-dire cubique non-distordue, le cation A occupe le sommet du cube en position (0 0 0) et le cation B se place au centre de la maille en position $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ce dernier est entouré par six oxygènes placés au centre de chaque face du cube de façon à former un octaèdre. En considérant l'ensemble des octaèdres BO_6 présents dans un cristal, la structure peut être également décrite à partir d'un réseau tridimensionnel formé d'octaèdres BO_6 liés par les sommets dans les trois directions de l'espace. Le cation A se loge dans les « cavités » situées entre les octaèdres appelées « cages pérovskites » (cf. figure 1.6).

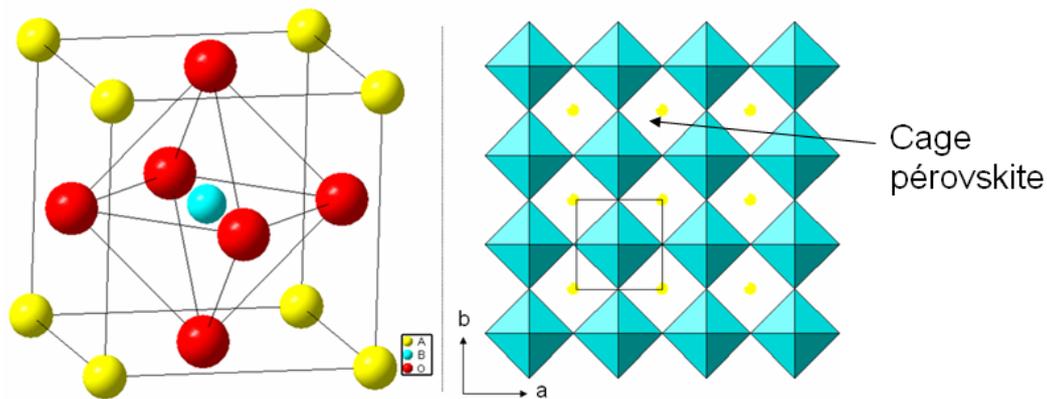


Figure 1.6 : Maille pérovskite ABO_3 et réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6

La nature des cations A et B est à l'origine de la possible distorsion éventuelle de la maille, cette dernière pouvant être prévue en considérant le facteur de tolérance « t » ou paramètre de Goldschmidt défini par la relation :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Dans cette relation, R_A et R_B sont respectivement les rayons ioniques des cations A et B, et R_O est celui de l'anion O. Dans le cas d'une maille idéale, non distordue, les rayons ioniques satisfont à la relation précédente avec $t = 1$. Lorsque t est situé entre 0.8 et 1.05, différent de 1, la maille pérovskite se déforme. Pour des valeurs supérieures à 1, l'empilement entre les couches est généralement modifié et des pérovskites dites « hexagonales » sont stabilisées. Lorsque t est très inférieur à 0.8, la stabilisation de la structure de type « ilménite » est favorisée [Barth1934].

Les oxydes ferroélectriques à structure pérovskite ont une valeur de t différente de 1, puisqu'un système cubique ne peut être polaire. La déformation de la structure pérovskite cubique idéale est engendrée par les distorsions des octaèdres dans la structure en raison des rayons ioniques des cations, ce qui conduit au déplacement des charges positives et négatives au sein de la maille. Le barycentre de ces charges de signe opposé ne se situe plus au même endroit et le cristal devient polaire.

Parmi les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite les plus étudiés, il existe l'oxyde $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ qui associe en solution solide un oxyde ferroélectrique PbTiO_3 et un oxyde antiferroélectrique PbZrO_3 [Sawaguchi1953, Jaffe1954]. Ce matériau est très utilisé pour les applications en raison de ses très bonnes propriétés. Selon la valeur de x dans le composé, celui-ci peut présenter une maille cristalline différente et conduire à des caractéristiques ferroélectriques différentes. Ainsi, pour x inférieur à ≈ 0.48 , le PZT cristallise dans une maille quadratique ($P4mm$) [Jaffe1971]. Pour x supérieur à ≈ 0.56 , le composé se trouve sous une forme rhomboédrique ($R3m$ ou $R3c$). Pour x compris entre ≈ 0.48 et ≈ 0.56 , ce dernier se trouve dans la phase « morphotropique », cette phase étant constituée d'un mélange de deux structures cristallines quadratiques et rhomboédrique ; c'est dans cette gamme de composition que le PZT présente les meilleures performances. D'après les travaux réalisés par Noheda *et al.*, il apparaît que cette phase recèle également une forme monoclinique du PZT [Noheda1999]. Pour $0 \leq x \leq 0.94$, l'oxyde PZT est ferroélectrique. Pour une valeur de x supérieur à ≈ 0.94 , le PZT est antiferroélectrique et cristallise alors dans une maille orthorhombique.

Un autre composé ferroélectrique à structure pérovskite très étudié est l'oxyde BaTiO₃. La substitution du baryum et du titane par des éléments tels que le strontium, le zirconium, le calcium, etc..., a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années [[Syamaprasad1988](#), [Hennings1977](#)]. Ces travaux basés sur la substitution restent un sujet de recherche d'actualité. L'oxyde BaTiO₃ non dopé cristallise dans quatre systèmes cristallins différents selon la température à laquelle il se trouve [[Merz1949](#)]. L'oxyde BaTiO₃ est un composé actuellement très étudié, car il est exempt de plomb. Comme nous venons de le signaler, les études sont principalement axées sur la mesure des propriétés physiques des composés substitués.

Bien entendu, d'autres composés à structure pérovskite sont également ferroélectriques, tels que les oxydes KNbO₃, LiNbO₃, Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, etc... et leurs dérivés [[Comes1968](#), [Shiozaki1963](#), [Giess1970](#), [Smolenski1961](#)]. D'autres structures-types dérivées des pérovskites présentent des termes ferroélectriques comme par exemple le type structural Aurivillius, auquel appartiennent l'oxyde Bi₄Ti₃O₁₂ et ses dérivés [[VanLanduyt1969](#), [Chon2003](#)].

En plus des composés précédemment cités, une autre famille de matériaux ferroélectriques sans plomb, candidate au remplacement des oxydes contenant du plomb existe. C'est la famille des oxydes de types A₂B₂O₇ à structure pérovskite en feuillet. Ces composés qui font directement l'objet de cette thèse, sont décrits dans le paragraphe suivant.

III. Les oxydes A₂B₂O₇ à structure pérovskite en feuillet

III. 1. La famille A_nB_nO_{3n+2}

Les composés A₂B₂O₇ de structure pérovskite en feuillet peuvent être classés dans la famille des dérivés de la pérovskite de formule générale « A_nB_nO_{3n+2} », avec une valeur de « n » égale à 4. La mise en évidence de cette série avec n = 2 à 6 a été faite au sein de l'équipe de M. Nanot dans les années 70 et complétée par Yu.A. Titov dans les années 2000 pour le composé où n est égal à 3 [[Nanot1974](#), [Titov2002](#)]. La [figure 1.7](#) montre les structures idéalisées de la série réalisées par M. Nanot. Ces figures sont basées sur des composés cristallisant dans un système orthorhombique et pour lesquels A = Ca et B = Nb.

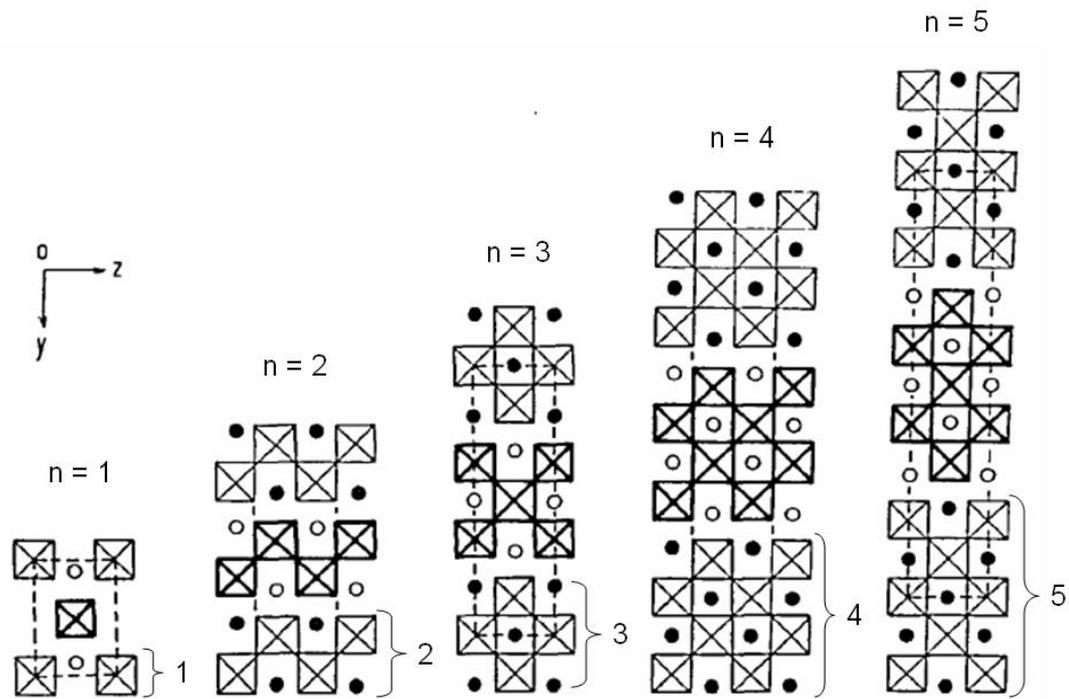


Figure 1.7 : Structures idéalisées des membres de la famille $A_n B_n O_{3n+2}$ basées sur des composés de structure orthorhombique, avec $A = Ca$ et $B = Nb$ [Nanot1974]

Dans cette famille, la structure avec n égal à 1 de formule ABO_5 n'est pas encore connue à ce jour, mais il existe un composé, le fluorure double $CaCrF_5$, qui présente de grandes analogies avec celle-ci [Dumora1971]. Le composé $CaCrF_5$ est constitué de chaînes infinies d'octaèdres CrF_6 liés par leurs sommets suivant l'axe c . Suivant les directions a et b , les octaèdres CrF_6 ne sont pas liés et le cation Ca^{2+} se loge entre les chaînes d'octaèdres, comme cela est montré sur la figure 1.8. La différence essentielle entre la structure ABO_5 idéale et la structure du composé $CaCrF_5$ réside dans l'alignement des chaînes d'octaèdres. Dans le cas du composé $CaCrF_5$, celles-ci sont alignées « en phase » suivant la direction $[110]$, alors que dans le cas des composés ABO_5 , les octaèdres sont alignés avec un espacement suivant la direction O_y , c'est-à-dire qu'ils sont décalés de $\frac{1}{2}$ de z une ligne sur deux (cf. figure 1.7).

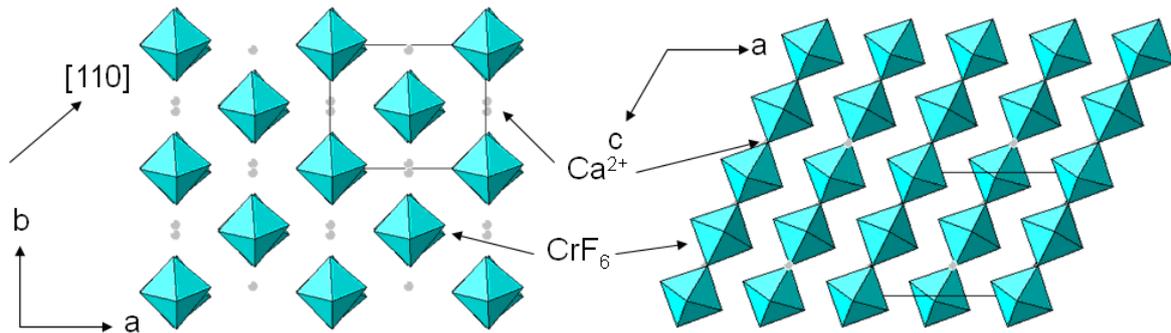


Figure 1.8 : Structure monoclinique du composé CaCrF_5 [Dumora1971]

La structure avec n égal à 2 peut être assimilée à la structure du composé BaZnF_4 [VonSchnering1968], qui présente des octaèdres ZnF_6 liés par leurs sommets en position cis, et qui forment des feuillets infinis parallèles au plan (010). Les ions Ba^{2+} sont insérés entre les feuillets. La figure 1.9 montre la structure du composé BaZnF_4 .

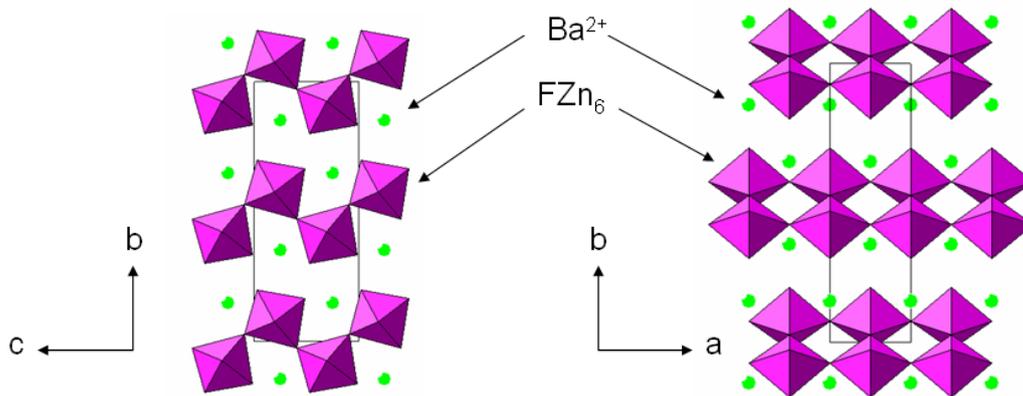


Figure 1.9 : Structure orthorhombique du composé BaZnF_4 [VonSchnering1968]

Le passage d'un membre de la famille à un autre de « n » supérieur voisin équivaut à additionner un motif pérovskite supplémentaire. Ainsi, à partir du composé avec n égal à 3, les feuillets présentent toujours des chaînes infinies d'octaèdres liés par leurs sommets suivant deux directions, mais en plus, l'ajout des motifs pérovskites supplémentaires provoque l'apparition des « cages pérovskites ». Les cations se mettent alors soit entre les feuillets, soit dans ces cages. Les composés répertoriés avec n allant de 3 à 6 peuvent correspondre respectivement aux oxydes $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$, $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$, $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$ par exemple.

Selon la nature des éléments, ces composés peuvent cristalliser dans un système orthorhombique ou dans un système monoclinique. C'est le cas par exemple des deux composés suivants $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ qui, à la température ambiante, cristallisent dans une maille orthorhombique et dans une maille monoclinique, respectivement. Cette différence de système cristallin est attribuée à la taille différente des éléments qui constituent ces structures. Ce changement de système monoclinique-orthorhombique est dû à un léger glissement entre les feuillets pérovskites et à une légère rotation des octaèdres TiO_6 provoqués par la taille des cations. Par ailleurs, un changement de température peut également conduire à un changement de système cristallin. C'est le cas du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ qui présente une maille orthorhombique à haute température, ce changement de maille étant lié là encore à un glissement entre les feuillets pérovskites et à une rotation des octaèdres TiO_6 . Dans le cas d'un composé cristallisant dans un système orthorhombique, les paramètres de maille a_n , b_n et c_n peuvent être déduits de ceux de la pérovskite ABO_3 correspondante, a_0 , b_0 et c_0 . Les relations sont $a_n \approx a_0$, $b_n \approx n \cdot a_0 \cdot \sqrt{2} + 2K$, $c_n \approx a_0 \cdot \sqrt{2}$, avec $K \approx 2.25 \text{ \AA}$, K étant une constante représentant approximativement la distance séparant deux feuillets voisins [Nanot1974] ($a_0 \approx 3.7950 \text{ \AA}$ dans le cas de CaTiO_3). L'ajout de motifs pérovskites supplémentaires n'augmentera donc significativement que le paramètre de maille suivant la direction perpendiculaire aux feuillets, à savoir b_n dans le cas présent.

Depuis la découverte de cette famille, de nombreux travaux ont conduit à la synthèse de ces composés à structure en feuillets. Ainsi, pour cette série $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, des composés avec $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Na}, \text{Cd}, \text{Mg}$, $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ et n allant de 2 à 6 ont été élaborés [Titov2001]. Dans nos études, nous nous sommes intéressés aux composés dont la valeur de n est égale à 4 ; en particulier, nous nous sommes intéressés au dititanate de lanthane ($\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ou $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

III. 2. Le dititanate de lanthane $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

III. 2. 1. Structures et propriétés de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les premiers travaux réalisés sur le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ « LTO » remontent aux années 50 dans le cadre de la recherche de nouveaux composés [Roth1956, Padurow1954]. Quelques années plus tard, en 1962, MacChesney et Sauer établissent le diagramme pseudo-binaire du système La_2O_3 - TiO_2 , et trouvent notamment que la température de fusion de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est de 1790°C . La figure 1.10 montre ce diagramme [MacChesney1962].

En 1965, Whitmore et Vossen synthétisent pour la première fois le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme de couche mince par « pulvérisation cathodique » [Whitmore1965]. Dans les années 70, différentes équipes de chercheurs réussissent à synthétiser du LTO sous forme de monocristal par la technique de « zone flottante ». Ceci conduit alors à la réalisation d'études électriques et structurales sur le composé monocristallin.

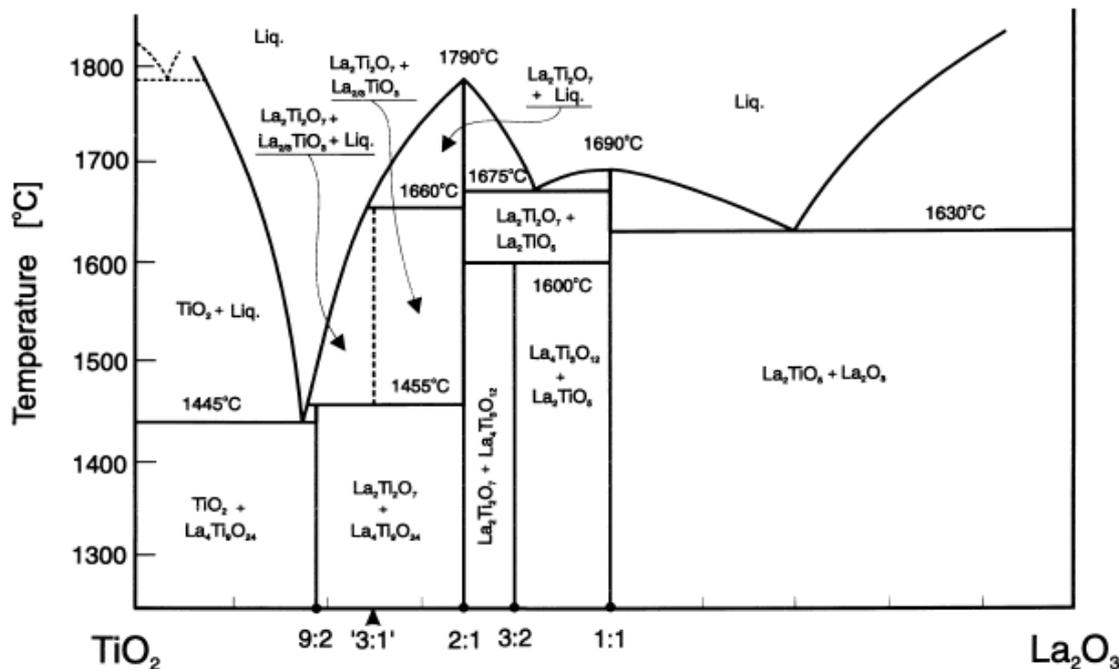


Figure 1.10 : Diagramme pseudo-binaire du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ d'après Skapin *et al.* [Skapin2000]

L'étude structurale sur monocristal est d'abord effectuée par Scheunemann en 1974 : il conclut que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pna}2_1$. Les paramètres de maille mesurés sont : $a = 25.745 \text{ \AA}$, $b = 7.810 \text{ \AA}$, $c = 5.547 \text{ \AA}$ [Scheunemann1975]. En 1975, Gasperin résout à son tour la structure de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par diffraction X sur monocristal, et trouve une maille monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1$. Les paramètres de maille mesurés sont : $a = 7.800(3) \text{ \AA}$, $b = 13.011(4) \text{ \AA}$, $c = 5.546(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 98.60(2)^\circ$ [Gasperin1975].

Bien que ces deux chercheurs aient trouvé des systèmes et des paramètres de maille différents pour le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, il apparaît que la structure cristalline de celui-ci est bien la même, comme l'indique la figure 1.11.

Dans les deux cas, la structure est décrite par un enchainement infini d'octaèdres TiO_6 joints par les sommets suivant deux directions de l'espace (a et c pour le monoclinique, b et c pour l'orthorhombique). Suivant la direction perpendiculaire aux feuillets (b pour le monoclinique, a pour l'orthorhombique), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente des feuillets formés d'octaèdres TiO_6 au nombre de quatre. Les cations La^{3+} qui occupent quatre sites dans la structure, se logent soit dans les plans séparant les feuillets, La(3) et La(4) de coordinences huit et sept respectivement en ne considérant que les oxygènes voisins à une distance inférieure à 3 Å, soit dans les cages pérovskites, La(1) et La(2) de coordinences douze tous les deux [Gasperin1975].

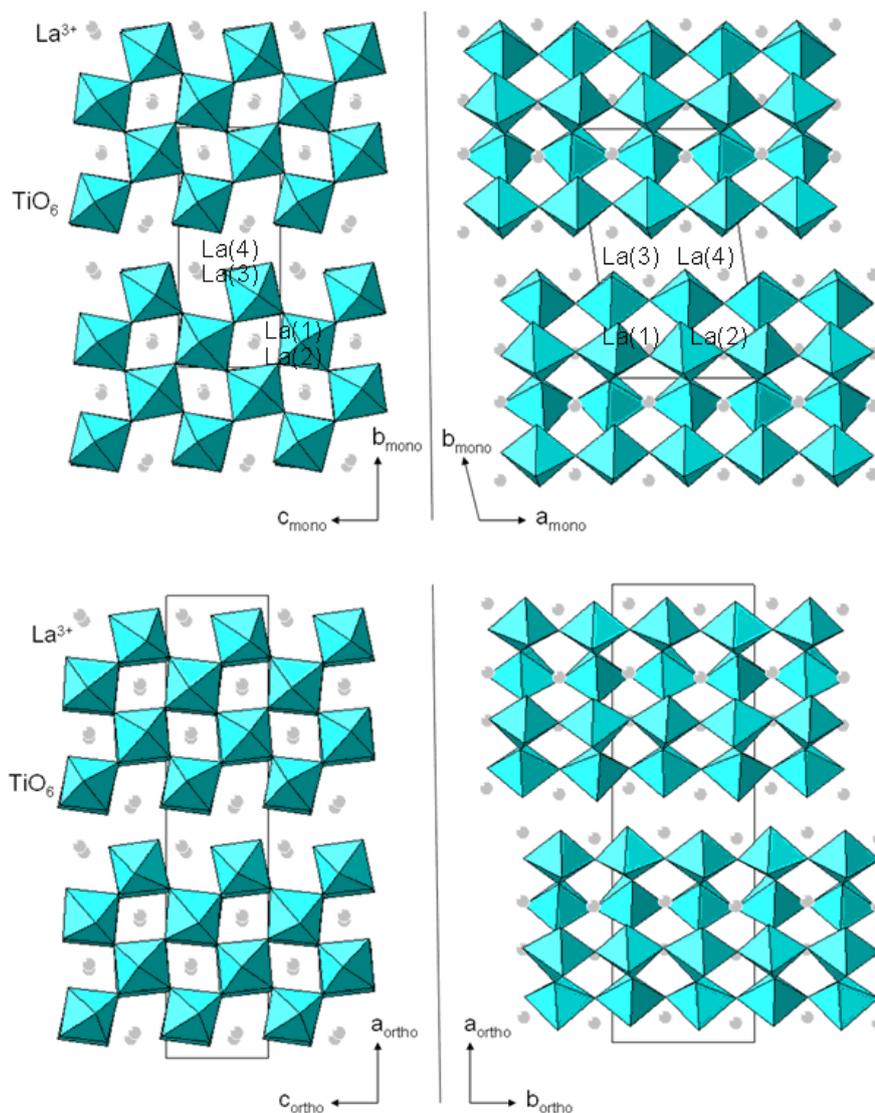


Figure 1.11 : Structure monoclinique (en haut) et orthorhombique (en bas) de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (d'après Gasperin et Scheunemann respectivement) [Scheunemann1975, Gasperin1975]

Il existe également une relation liant les paramètres de maille de ces deux systèmes. Elle a été soulignée par Gasperin en faisant l'analogie à la structure de l'oxyde $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\text{Pbn}2_1$) décrite par Scheunemann. La relation est $a_{\text{ortho}} \approx 2 \cdot b_{\text{mono}} \cdot \sin(\gamma)$, $b_{\text{ortho}} \approx a_{\text{mono}}$, $c_{\text{ortho}} \approx c_{\text{mono}}$. Il faut alors attendre dix ans pour que Tanaka étudie la structure du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en utilisant un microscope de diffraction électronique à faisceau convergent et tranche définitivement en faveur du système monoclinique $\text{P}2_1$ décrit par Gasperin [Tanaka1985].

Afin d'être en accord avec les notations cristallographique des axes notées dans les fiches JCPDS, nous prendrons dans la suite du manuscrit, $a = 2a_p$ et $b = \sqrt{2} a_p$ (a_p étant le paramètre de maille de la pérovskite idéale). Les axes sont définis sur la figure 1.12. Dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons $a = 7.800(3) \text{ \AA}$, $b = 5.546(2) \text{ \AA}$, $c = 13.011(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 98.60(2)^\circ$.

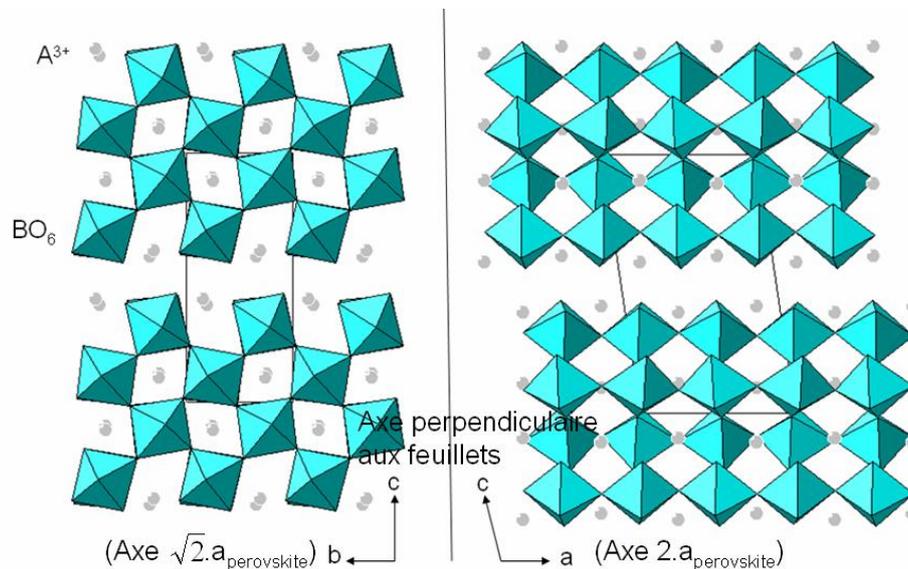


Figure 1.12 : Définitions des axes de la structure $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pérovskite

Des mesures de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué ont été réalisées sur des monocristaux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par l'équipe de Nanamatsu et Kimura [Kimura1972, Nanamatsu1974]. Ces mesures ont été réalisées suivant les trois axes du cristal, et montrent que seule la mesure suivant l'axe b conduit à l'obtention d'un cycle d'hystérésis. Ce résultat démontre que la direction de polarisation de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est dans la direction de cet axe.

Le tableau 1.2 regroupe quelques caractéristiques structurales, électriques, optiques et mécaniques obtenues lors de cette étude sur le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Lorsque la température augmente, il est à noter que l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne passe pas directement de la structure monoclinique $P2_1$ à la structure orthorhombique Cmcm où il devient paraélectrique vers 1500°C . En effet, il transite par une autre structure vers 780°C . Ce changement de structure à cette température a été mis en évidence par l'équipe d'Ishizawa en 1982 [Ishizawa1982]. *Ishizawa et al.* ont montré par Diffraction des Rayons X qu'à partir de 720°C environ, les intensités des taches de diffraction correspondant aux plans (hkl) ayant h impaire ($h = 2n+1$) diminuaient avec la température, et ceci jusqu'à extinction à 780°C . Ce résultat a été expliqué en considérant que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ devenait orthorhombique, avec un groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$. Les paramètres de maille sont alors $a = 3.954(2) \text{ \AA}$, $b = 5.607(2) \text{ \AA}$ et $c = 25.952(8) \text{ \AA}$.

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monocristal	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'Espace	$P2_1$
Paramètres de maille	$a = 7.8114(2) \text{ \AA}$ $b = 5.5474(1) \text{ \AA}$ $c = 13.0185(1) \text{ \AA}$ $\beta = 98^\circ 43.09'(1)$
Densité	$\rho = 5.78(1) \text{ g/cm}^3$
Plan de clivage	(001)
Température de Curie	$T_c \approx 1500^\circ\text{C}$
Polarisation rémanente	$P_r = 5 \text{ \mu C/cm}^2$
Champ coercitif	$E_c = 45 \text{ kV/cm}$
Constantes diélectriques	$\epsilon_{11} = 52$ $\epsilon_{22} = 62$ $\epsilon_{33} = 42$
Constantes piézoélectriques	$d_{21} = 3 \text{ pC/N}$ $d_{22} = 16 \text{ pC/N}$ $d_{23} = 6 \text{ pC/N}$
Constantes élastiques	$s_{11} = 5.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ $s_{22} = 5.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ $s_{33} = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$
Facteurs de couplage électromécanique	$k_{11} = 0.06$ $k_{22} = 0.29$ $k_{33} = 0.09$
Limite d'absorption de rayon X	0.33 \mu m
Indices de réfraction ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$)	$n_1 = 2.304(3)$ $n_2 = 2.326(3)$ $n_3 = 2.228(3)$
Coefficient électro-optique linéaire ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$)	$ r_{22} - 0.972r_{12} = 17 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ $ r_{22} - 0.879r_{32} = 25 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$
Tension de la demi-onde ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$)	$[E.1]_{\lambda/2} = 2000 \text{ V}$

Tableau 1.2 : Quelques propriétés structurales, électriques, mécaniques et optiques mesurées sur un monocristal de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Nanamatsu1974]

Ce changement de structure (monoclinique \rightarrow orthorhombique) se traduit par un léger déplacement des atomes de lanthane dans les plans perpendiculaires à l'axe a , et par une légère rotation des octaèdres TiO_6 dans les plans parallèles à l'axe c sans déplacement significatif des positions de Ti.

La matrice de passage entre les paramètres de maille des structures $P2_1$ et $Cmc2_1$ est la suivante :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{P2_1} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{Cmc2_1}$$

La [figure 1.13](#) montre un schéma simplifié du passage de la maille monoclinique (groupe d'espace $P2_1$) à la maille orthorhombique (groupe d'espace $Cmc2_1$).

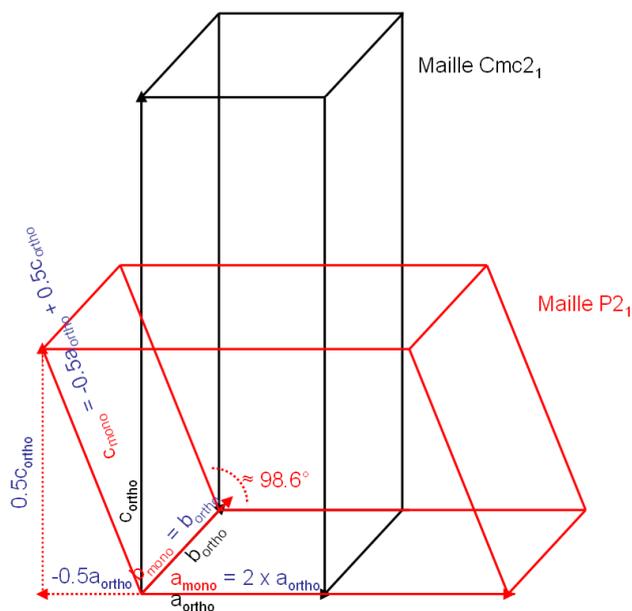


Figure 1.13 : Relation entre les mailles monoclinique $P2_1$ et orthorhombique $Cmc2_1$ du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les monocristaux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont systématiquement maclés, sauf préparation particulières (c'est le cas notamment de la préparation de Nanot lors d'un refroidissement très rapide [Nanot1973]). Schmalke a étudié la structure de ces monocristaux maclés en 1993. Ses résultats ont montré que l'élément de macle était un miroir perpendiculaire à la direction de l'axe c^* , et que seules les positions des oxygènes dans la structure étaient affectées

[Schmalle1993]. Deux domaines, I et II, basés sur la maille monoclinique, peuvent alors caractériser cet oxyde, l'angle entre a^*_{domaineI} et $a^*_{\text{domaineII}}$ étant de 17.12° (cf. figure 1.14).

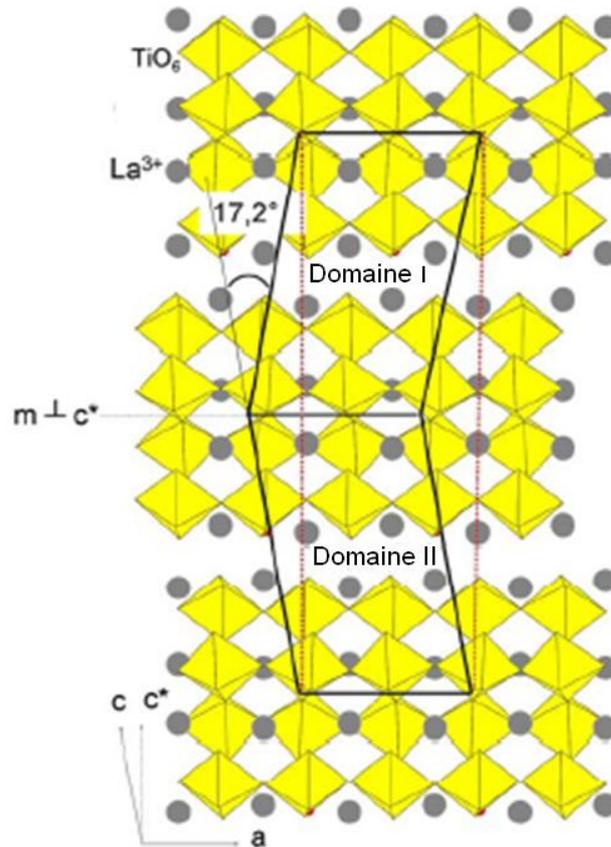


Figure 1.14 : Représentation des deux domaines I et II dans l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ maclé

III. 2. 2. Différentes méthodes de synthèse du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pulvérulent

Les premières synthèses du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme de poudre le furent par voie solide/solide [MacChesney1962], en considérant la réaction suivante [Fuierer1991] : $\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ensuite, d'autres synthèses qui font appel à la voie sol-gel et ses dérivées apparurent. Ces synthèses regroupent la méthode de polymérisation complexe ou la méthode de la décomposition de précurseurs métalloorganiques. Pour celles-ci, les solvants utilisés sont généralement le 2-méthoxyéthanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), l'acétylacétone ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), etc... [Prasadarao1992a, Milanova1996, Todorovsky2002, Zhao2005a]. La synthèse

hydrothermale, utilisant des autoclaves ou « bombes hydrothermales » fut également utilisée afin d'obtenir une pression élevée dans le milieu réactionnel [Chen1998, Song2007]. Cette synthèse présente l'avantage de se faire à basse température (vers 180°C). La méthode de synthèse d'auto-propagation à haute température « SHS » par activateur inorganique fut également employée pour obtenir des grains de taille nanométrique [Krishnankutty2008, Joseph2008].

Ces différentes méthodes furent employées dans un but d'étude et d'amélioration des propriétés du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme de poudres et de céramiques, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, la diélectricité, l'activité photocatalytique ou encore la luminescence par insertion de terres rares en faible pourcentage sur le site du lanthane.

III. 2. 3. Les couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Dans le cadre de la mise en forme du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en couches minces, différentes techniques ont été utilisées. Nous pouvons citer les techniques de « spin-coating », de l'« ablation laser pulsée » ou bien encore de l'« épitaxie par jet moléculaire » (MBE).

De nombreux substrats ont été utilisés pour déposer les couches minces. Parmi ceci, nous avons répertorié des substrats de silicium orientés (Si(100)) [Prasadarao1992b, Sandstrom2003, Todorovsky2007], des substrats d'oxyde d'yttrium sur silicium ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$) [Kim2002a], des substrats d'oxyde de cérium sur silicium ($\text{CeO}_2/\text{Si}(100)$) [Kim2002b], des substrats de titanate de strontium orienté (100) ou (110) ($\text{SrTiO}_3(100)$ ou $\text{SrTiO}_3(110)$) [Fompeyrine1999, Seo2001, Ohtomo2002, Kim2003], des substrats d'aluminate de lanthane ($\text{LaAlO}_3(100)$) [Havelia2008], ou bien encore des substrats de platine sur titane et oxyde de silicium ($\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$) [Li2004, Kim2002a, Kim2002b, Jeon1998]. Dans ce cas, le platine est utilisé comme électrode métallique inférieure pour les mesures électriques, et le titane sert de couche d'accrochage entre le platine et l'oxyde de silicium.

Deux équipes, à notre connaissance, ont mesuré les propriétés ferroélectriques de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est déposé sur des substrats de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ par spin-coating [Kim2002a, Kim2002b, Jeon1998]. Dans les trois études répertoriées dans la littérature, l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé ne présente pas d'orientation préférentielle. Les valeurs de P_r et de E_c publiées sont regroupées dans le [tableau 1.3](#). Les différences importantes mesurées pour les valeurs de P_r et de E_c suggèrent que les

caractéristiques structurales et microstructurales des films sont probablement fortement différentes. Ceci est probablement lié aux conditions de synthèses adoptées. En outre, ces résultats montrent tout l'intérêt de mener une étude rigoureuse sur la relation structure-propriétés des films afin de mieux comprendre les valeurs électriques mesurées.

LTO sur Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100)	T _{synthèse} (°C)	P _r (μC/cm ²)	E _c (kV/cm)
Kim et al. [Kim2002a]	800	1.8	75.28
Kim et al. [Kim2002b]	800	3.38	41.48
Jeon et al. [Jeon1998]	1100	1.75	200

Tableau 1.3 : Valeurs de la température de synthèse T_{synthèse}, de la polarisation rémanente P_r et du champ coercitif E_c de couches minces de La₂Ti₂O₇ déposées sur Pt/Ti/SiO₂/Si(100) au cours de trois études différentes

III. 2. 4. Eléments de substitutions répertoriés dans le composé La₂Ti₂O₇ massif

Des études menées sur la substitution du lanthane ou du titane dans le composé La₂Ti₂O₇ ont été réalisées par plusieurs équipes de chercheurs dans le but d'améliorer les propriétés recherchées. Parmi ces propriétés, nous pouvons citer les propriétés photocatalytiques [Hwang2003, Kim2005, Bae2004, Hwang2005, Li2006, Li2007], les propriétés de luminescence [Lian2007, Shimada2007, Park2001, Diallo2002, Diallo1998, Zakharov1978], ou bien encore les propriétés diélectriques [Takahashi1991, Takahashi1993]. Des mesures de conductimétrie [Takamura2002] et des mesures du comportement de ces composés sous infra-rouge ont également été réalisées [Sych1987]. Des études ont aussi été menées afin de simuler les comportements des actinides utilisés comme matrices d'immobilisation pour les déchets nucléaires [Bamberger1985a], etc.... Les éléments de substitution répertoriés pour ces études sont les suivants : Cs, Ba, Sr, Ca, Ni, Pt, Ru, Nd, Pr, Cr, Fe, Gd, Eu, Co, Y, Er, Al, Sm et Tb. Ces substitutions peuvent être totales ou partielles.

Dans le cas du La₂Ti₂O₇ sous forme de couche mince, nous pouvons remarquer que seules des études concernant le composé non substitué ont été réalisées. Il est à noter également que les mesures ferroélectriques n'ont été réalisées que sur des films pour lesquels l'électrode inférieure est en platine. Les couches minces étudiées ne présentent pas

d'orientation préférentielle. Par ailleurs, nos recherches bibliographiques révèlent qu'aucune mesure à l'échelle locale n'a été réalisée sur ces films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur les substrats de platine.

Le peu de résultats publiés sur les composés substitués sous forme de couche mince montre tout l'intérêt de faire une étude poussée afin de mettre en évidence les relations existant entre les propriétés structurales et les propriétés ferroélectriques. En outre, nous essayons également d'améliorer les propriétés ferroélectriques d'un composé sans plomb potentiellement ferroélectrique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différentes propriétés (la diélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité) qui caractérisent les matériaux ferroélectriques. Nous avons également présenté quelques unes de leurs applications (mémoires, capteurs...). Aujourd'hui l'oxyde $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, à structure cristalline de type pérovskite, est le plus utilisé en microélectronique en raison de ses performances ferroélectriques et piézoélectriques très élevées. Cependant, ce composé contient du plomb, élément considéré comme nocif et qui n'est plus en adéquation avec les nouvelles contraintes environnementales. En effet, nous rappelons que l'Union Européenne via une directive de 2002, impose l'utilisation de composés sans plomb plus facilement recyclables dans les dispositifs électroniques. C'est à ce titre que nous nous sommes intéressés aux composés appartenant à la famille $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ à structure pérovskite en feuillet, dont certains composés sont connus pour être ferroélectriques. C'est le cas notamment des oxydes $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pour lesquels $n = 4$ et où A est un lanthanide) et pour lesquels très peu d'études ont été réalisées, notamment lorsqu'ils sont déposés en couches minces. Après avoir rappelé les propriétés structurales des oxydes, nous avons axé ce premier chapitre sur les propriétés structurales du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ qui servira de base dans la suite de notre étude; nous avons répertorié les quelques travaux qui ont été réalisés sur ce composé ainsi que les substitutions qui ont pu être entreprises.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude des propriétés structurales et ferroélectriques des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) élaborées sous forme de poudres

et de céramiques et pour lesquelles aucune étude de la solution solide complète n'a jamais été entreprise.

Chapitre II

*Synthèses et caractérisations des solutions
solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$)
sous forme de poudres et de céramiques*

Ce second chapitre est consacré à l'étude des conditions de synthèse et des propriétés structurales, morphologiques et électriques de poudres et de céramiques de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$). Nous nous intéresserons dans un premier temps à la description de la méthode de synthèse par voie sol-gel utilisée pour réaliser ces solutions solides. Dans un deuxième temps, nous présenterons les analyses structurales et les propriétés morphologiques des poudres obtenues. Enfin, les propriétés ferroélectriques de ces nouvelles phases seront mises en évidence par mesures électriques réalisées sur des céramiques.

I. Synthèses et études expérimentales

I. 1. Objectifs et substitutions chimiques

Comme déjà indiqué dans la partie précédente, l'oxyde $La_2Ti_2O_7$ est un composé ferroélectrique avec une haute T_c d'environ $1500^\circ C$. Le peu de résultats publiés dans la littérature sur cet oxyde à l'état massif indique malgré tout que sa valeur de P_r est de l'ordre de $5 \mu C/cm^2$ et celle de E_c est d'environ 45 kV/cm [Nanamatsu1974]. La valeur de P_r de l'oxyde $La_2Ti_2O_7$ est plus faible que celle de l'oxyde $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ($P_r \approx 25-47 \mu C/cm^2$) alors que sa valeur de E_c est plus élevée ($E_c \approx 8-20 \text{ kV/cm}$) [Godefroy1996]. Un bon ferroélectrique nécessite une valeur élevée de P_r et une valeur faible de E_c afin de minimiser l'énergie à appliquer pour basculer les domaines ferroélectriques. Dans ce travail, nous avons choisi de substituer les sites du cation La^{3+} par d'autres éléments afin d'étudier l'évolution des propriétés structurales de ces nouveaux composés ainsi que rendre compte de l'évolution des propriétés ferroélectriques. Les propriétés ferroélectriques peuvent s'avérer intéressantes en raison de la déformation des octaèdres TiO_6 engendrée par la variation de la taille des cations trivalents.

Pour cette étude, nous avons choisi les trois éléments de substitution avec des rayons ioniques proches : le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd) et le samarium (Sm). Leurs rayons ioniques en coordinence huit sont respectivement de 1.126\AA , 1.109\AA et 1.079\AA , alors que le rayon ionique du lanthane, dans le même environnement, est de 1.160\AA [Shannon1976].

Les composés $Pr_2Ti_2O_7$ (PTO) et $Nd_2Ti_2O_7$ (NTO) présentent la particularité d'être isostructuraux du composé $La_2Ti_2O_7$ (LTO), mais leurs paramètres de maille a et b sont inférieurs par rapport à celui-ci [Koz'min1997, Kimura1974]. Une substitution complète par

ces deux éléments devraient, à priori, conduire à une solution solide complète, ce que nous allons vérifier dans la suite de ce travail.

Le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (SmTO) présente quant à lui une structure de type pyrochlore cubique [[Sarkisov1946](#)], qui est donc différente de celle de type pérovskite en feuillet du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. L'idée est donc d'étudier comment s'opère la substitution du lanthane par le samarium, et comment évolue la structure des composés $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en fonction du taux de substitution.

Des études prédictives sur la stabilité des structures des composés de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A = cations divalent ou trivalent) (B = métal de transition tétravalent ou pentavalent) ont été réalisées par *Subramanian et al.* [[Subramanian1983](#)]. Pour des composés synthétisés sous pression atmosphérique, le rapport entre les rayons ioniques des cations du site A et du site B permet ainsi de prévoir la stabilité des structures obtenues. Ainsi, pour un rapport r_A/r_B entre 1.46 et 1.78, les composés synthétisés privilégient une structure de type pyrochlore. Si le rapport des rayons ioniques est supérieur à 1.78, les composés obtenus adopteront alors une structure de type pérovskite en feuillet. Enfin, si ce rapport est inférieur à 1.46, la structure des composés stabilisés est de type fluorine lacunaire [[Cheetham1983](#)]. Par ailleurs, dans le cas où les éléments A et B correspondent respectivement à un lanthanide et au titane, les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent alors, soit dans une structure pérovskite en feuillet (A = La-Nd) [[Uno2005](#), [Koz'min1997](#), [Kimura1974](#), [Kim2002c](#)], soit dans une structure pyrochlore (A = Sm-Lu) [[Uno2005](#), [Dasgupta2007](#), [Shlyakhtina2005](#), [Han2004](#)]. Dans notre cas, en considérant que les rayons ioniques des cations trivalents sont de coordinations huit et ceux des ions titanes tétravalents sont de coordinence six, les rapports obtenus pour les composés LTO, PTO, NTO et SmTO sont alors respectivement de 1.92, 1.86, 1.83 et 1.78 (les valeurs des rayons ioniques considérées sont issues des calculs réalisés par *R.D. Shannon* [[Shannon1976](#)]).

I. 2. Présentation des structures des composés $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Avant de présenter la méthode et les conditions de synthèse des solutions solides que nous avons adoptées, nous allons tout d'abord présenter la structure et les propriétés des trois composés au Pr, Nd et Sm non substitués.

Le composé $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède une structure de type pérovskite en feuillet identique à celle du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le rayon ionique du Pr étant inférieur à celui du La, ceci conduit à des paramètres de maille a et b plus petits pour le composé $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 7.704(2) \text{ \AA}$, $b = 5.485(1) \text{ \AA}$, $c = 12.996(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98.51(3)^\circ$ [[Koz'min1997](#)].

L'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ étant également isostructural de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et le rayon ionique de Nd étant plus petit que celui du Pr et donc du La, ses paramètres de maille sont alors de : $a = 7.68(2) \text{ \AA}$, $b = 5.48(2) \text{ \AA}$, $c = 13.02(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.28(5)^\circ$ [[Kimura1974](#)]. La [figure 2.1](#) montre la structure de type pérovskite en feuillet des composés $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède quant à lui une structure de type pyrochlore cubique, prévue par le rapport r_A/r_B qui vaut 1.78. Le groupe d'espace est Fd-3m centro-symétrique et son paramètre de maille vaut $a = 10.231(1) \text{ \AA}$. La structure des composés pyrochlors peut être décrite de plusieurs façons [[Terki2005](#)], l'une d'entre elles consiste à la décrire à partir de la structure fluorine en ne considérant qu'un huitième de la maille initiale. La structure pyrochlore est alors décrite à partir d'une maille cubique à faces centrées. Les cations A et B se positionnent aux sommets et au centre des faces de la maille, les oxygènes se positionnent alors sur les sites 8b et 48f en laissant le site 8a vacant. La [figure 2.2](#) illustre la maille fluorine représentative de la structure pyrochlore du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

En considérant la totalité de la structure, celle-ci peut également être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations A se logent alors avec les oxygènes du site O(2) dans les interstices de forme hexagonale du réseau, l'angle O(2)-A-O(2) est alors de 180° . Cette description est montrée par la [figure 2.3](#) en considérant le plan (110) du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

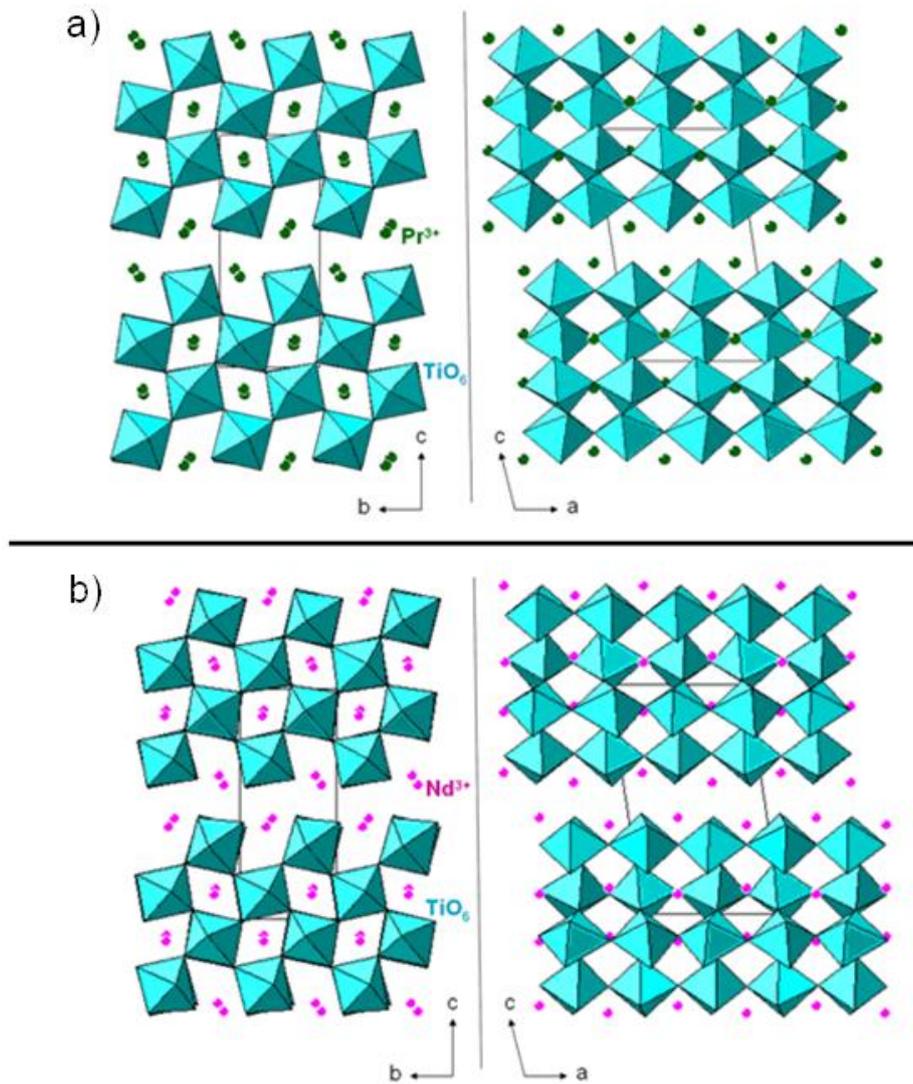


Figure 2.1 : Structure de type pérovskite en feuillet des composés
 a) $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et b) $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Koz'min1997, Kimura1974]

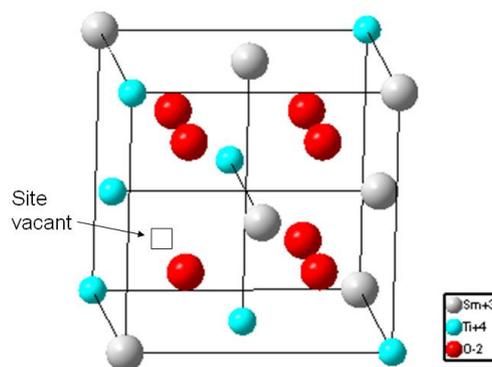


Figure 2.2 : Illustration de la maille fluorine dans le composé pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
 [Knop1969]

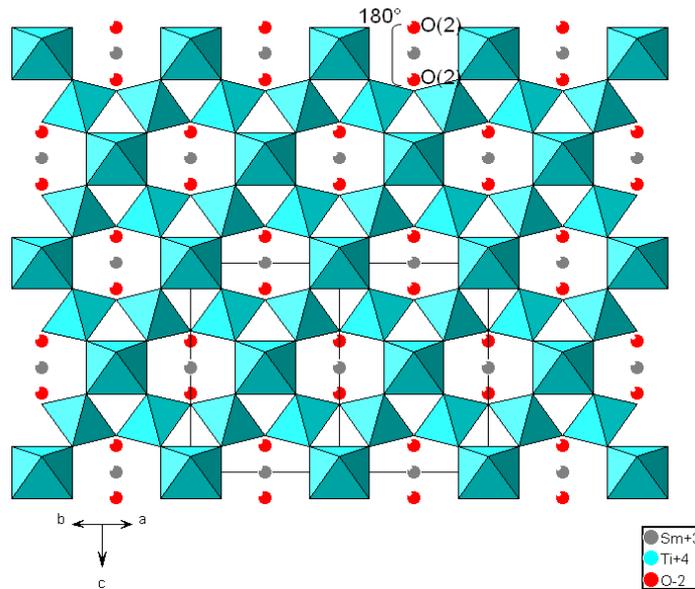


Figure 2.3 : Structure pyrochlore du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en projection sur le plan (110)
[\[Knop1969\]](#)

Des études plus récentes ont par ailleurs montré que le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pouvait exister sous forme de pérovskite en feuillet avec une structure monoclinique, lorsque les échantillons sont synthétisés sous haute pression (pour une température de 1390°C sous une pression de 54 kbar). Les paramètres de maille sont alors : $a = 7,61 \text{ \AA}$, $b = 5,42 \text{ \AA}$, $c = 12,98 \text{ \AA}$ et $\beta = 98,25^\circ$ [\[Bondarenko1998, Bocquillon1971\]](#).

I. 3. Synthèse par voie sol-gel

I. 3. 1. Principe

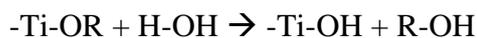
Les méthodes habituelles de préparation des oxydes utilisées en chimie du solide exigent des températures de synthèse supérieures à 400°C et de longues étapes de broyage intermédiaires. La « polymérisation minérale » ou plus connue sous le nom de « Procédé Sol-Gel », qui associe des systèmes hybrides organo-minéraux, permet de diminuer cette température [\[Corriu2008\]](#). En effet, cette méthode permet la préparation des oxydes par « voie humide » à une température beaucoup plus faible en raison de la meilleure dispersion des différents éléments dans la matrice.

Avant de rappeler le principe de cette méthode, nous allons d'abord faire un peu d'histoire. La première synthèse « sol-gel » fut décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen,

lors de la séance de l'Académie des Sciences le 25 Août 1845 en considérant un verre de silice [Livage2000]. Mais ce n'est qu'un siècle plus tard, en 1939, que le premier brevet « sol-gel » fut déposé en Allemagne par S. Glaswerke en travaillant sur des rétroviseurs, ces derniers étant commercialisés en 1959. Le premier congrès international portant sur la fabrication des verres par le procédé « sol-gel » eu lieu en 1981 à Padoue. Depuis, ce procédé a été étendu aux domaines des céramiques, des hybrides organo-minéraux, des biomatériaux, etc... Ce procédé connaît désormais un grand succès pour la fabrication de couches minces et de revêtements de surfaces.

Le principe de ce procédé « sol-gel » est simple. Il met en jeu des précurseurs moléculaires, comme les alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ ou M est un métal au degré d'oxydation n et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. Cet alcoxyde est mis en présence, le plus généralement, d'un catalyseur, de solvants organiques et d'eau afin de constituer le « sol ». Le chauffage, qui est compris généralement entre 20°C et 150°C, permet la polymérisation du milieu, qui se déroule en deux étapes. La première consiste en l'hydrolyse des groupements alcoxy, et la seconde correspond à la condensation des produits hydrolysés, ce qui conduit à la gélification du système. Ce phénomène est accompagné d'une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel qui conduit à la formation du « gel ». Ci-dessous est donné l'exemple classique de réaction d'un alcoxyde de titane $Ti-(O-CH-(CH_3)_2)_4$:

- Hydrolyse :



- Condensation :



Les paramètres qui interviennent dans les réactions chimiques sont nombreux. Parmi eux, on peut citer la température, le pH du milieu, la nature des précurseurs, des solvants et des catalyseurs, ou bien encore les concentrations des réactifs. Les paramètres qui doivent être rigoureusement contrôlés sont généralement le pH et la concentration aqueuse dans le milieu réactionnel. L'avantage principal de ce procédé « sol-gel » par rapport à d'autres procédés comme le procédé de réaction à l'état solide (« solide/solide ») qui synthétise des composés par chauffage et broyage à partir des précurseurs sous forme d'oxyde, est la possibilité de préparer des mélanges homogènes via l'étape de solubilisation préliminaire, ce qui favorise

les réactions entre précurseurs. Par ailleurs, en calcinant ces gels, ce procédé permet d'obtenir des poudres dont la granulométrie est très inférieure à celle qui est obtenue par la voie « solide/solide ».

I. 3. 2. Synthèses des solutions solides par voie sol-gel

Les précurseurs utilisés pour synthétiser nos solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) sont le nitrate de lanthane hexahydraté ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), le nitrate de praséodyme hexahydraté ($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), le nitrate de néodyme hexahydraté ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), le nitrate de samarium hexahydraté ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) et l'isopropoxide de titane ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$). Les solvants utilisés sont le 2-méthoxyethanol « 2-MOE » ($HO(CH_2)_2OCH_3$) et l'acétylacétone ou le 2,4-pentadione ($CH_3COCH_2COCH_3$). Quelques caractéristiques (masse molaire, pureté, ...) de ces réactifs sont détaillées dans l'[annexe 2.1](#).

Protocole de synthèse :

Le processus suivi pour synthétiser nos solutions solides est décrit sur la [figure 2.4](#). Dans un premier temps, nous versons sous agitation de l'acétylacétone dans du 2-MOE préalablement introduit dans un erlenmeyer. L'agitation est maintenue pendant deux heures à la température ambiante. Les rapports molaires de l'acétylacétone et du 2-MOE sont respectivement de 1.5 et 6.5 par rapport au titane. Ensuite, nous introduisons à la température ambiante l'isopropoxide de titane dans la solution obtenue et maintenons à nouveau l'agitation pendant deux heures. La solution résultante est appelée « solution A ». Dans un second erlenmeyer, nous introduisons le nitrate de lanthanide dans du 2-MOE à la température de 40°C et maintenons là encore, l'agitation pendant deux heures. La solution obtenue est appelée « solution B ». Le rapport molaire entre le lanthanide (solution B) et le titane (solution A) est égal à 1, celui du 2-MOE (solution B) et du titane (solution A) est égal à 19. Enfin, nous transversons la solution A dans la solution B tout en maintenant l'agitation et la température à 40 °C pendant trois heures. Le gel obtenu est alors de couleur jaune orangée. A ce stade, deux voies s'ouvrent à nous : soit nous le calcinons à haute température pour obtenir une poudre ; soit nous l'utilisons tel quel pour fabriquer des couches minces via la technique du spin-coating (cf. chapitre suivant). Les gels obtenus sont très peu visqueux et possèdent une concentration de 0,1 mol/L en lanthanide (ou titane). La viscosité peut être contrôlée par évaporation du solvant.

Choix des précurseurs :

Les précurseurs que nous avons choisis sont liés à leur solubilité dans le solvant considéré. Ainsi, nous avons constaté que les nitrates de lanthanide se solubilisent facilement dans les solutions constituées de 2-MOE et de l'acétylacétone. Le choix de l'isopropoxide de titane a été dicté par l'état physique dans lequel il se trouve à la température ambiante, c'est-à-dire liquide, ce qui facilite la fabrication de la solution. Toutefois, ce produit s'hydrolyse facilement à l'air, à une température légèrement supérieure à la température ambiante, ainsi qu'au contact de l'eau, ce qui est un inconvénient majeur pour des réactions réalisées à des températures supérieures à la température ambiante.

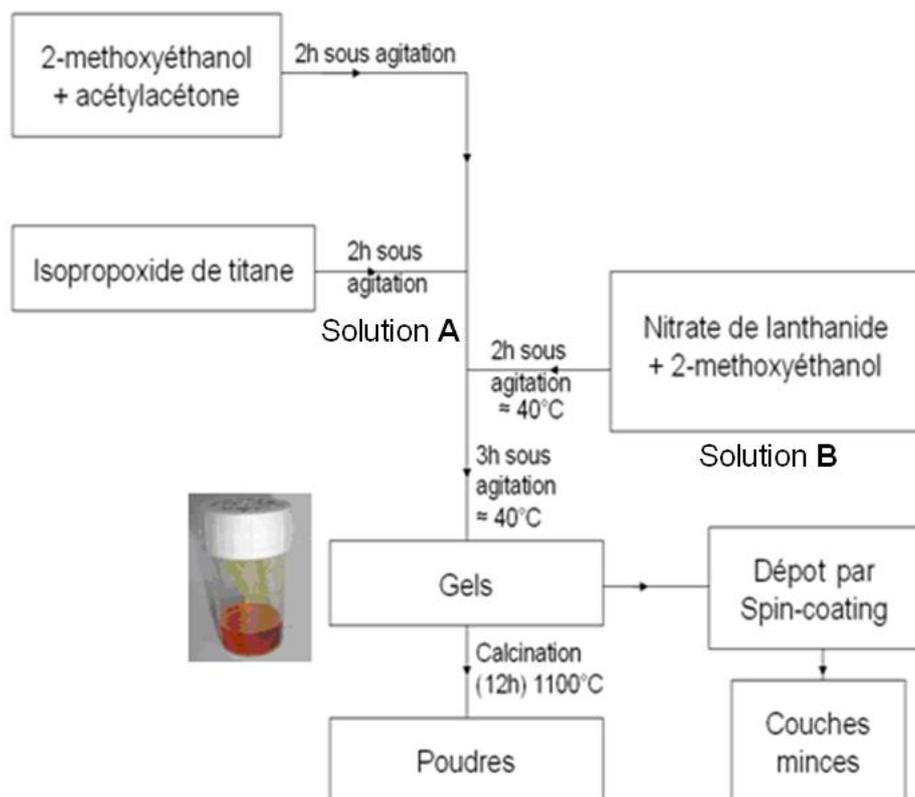


Figure 2.4 : Schéma de la synthèse sol-gel des solutions solides

Afin d'éviter cette hydrolyse et donc d'altérer l'homogénéité de la solution, nous l'avons introduit à la température ambiante dans le milieu réactionnel. Le rôle de l'acétylacétone consiste à complexer le titane avec les doublets non liants de ses atomes d'oxygène, et ainsi à le stabiliser en solution, ce qui permettra en outre d'éviter son hydrolyse par les molécules d'eau provenant des nitrates dans la solution finale. La [figure 2.5](#) présente la molécule du

complexe $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$. Enfin, le 2-MOE forme un alcoxyde avec les lanthanides sous la forme de $\text{Ln}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_3$.

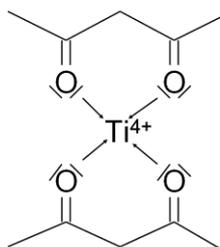


Figure 2.5 : Présentation du complexe $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$

Étapes de calcination pour obtenir la poudre :

Afin d'obtenir l'oxyde sous forme de poudre, le gel obtenu est placé dans une nacelle en alumine. Afin d'éliminer progressivement le solvant présent dans le gel, la température est tout d'abord amenée à 300°C , par paliers de 100°C dont la durée est ajustée à 30 minutes pour les deux premiers et une heure pour le troisième. Cette température de 300°C est atteinte en 2h30min et dure pendant 1 heure. Afin d'obtenir la poudre, la température est ensuite augmentée jusqu'à 700°C en 2 heures et un palier de 6 heures est fixé. La température est alors abaissée jusqu'à la température ambiante en 3 heures. La poudre obtenue est alors intimement broyée dans un mortier en agate, puis introduite dans des creusets en alumine et chauffée jusqu'à 1100°C pendant 12 heures afin d'obtenir la phase considérée. Le choix des températures indiquées est basé sur des analyses thermiques et des études de température de synthèse des poudres qui seront détaillés dans le paragraphe suivant. La [figure 2.6](#) schématise les cycles en température utilisés pour obtenir la poudre et la phase désirée.

Nous obtenons ainsi des solutions solides de couleur verte pour l'oxyde $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, violette pour l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et blanche pour l'oxyde $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Dans le cas des oxydes substitués, nous constatons que les couleurs évoluent de manière progressive avec l'augmentation de la valeur de x.

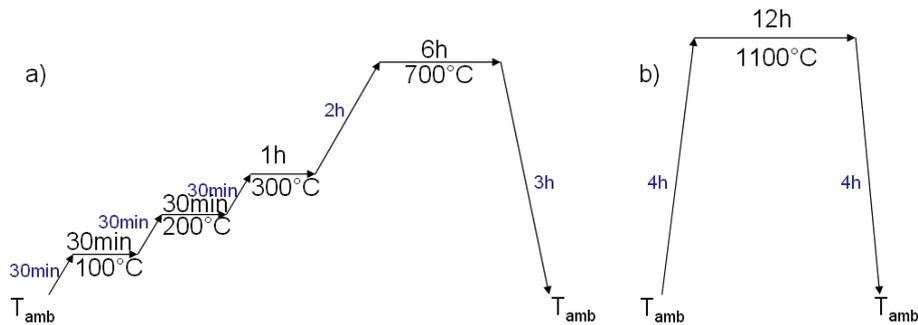


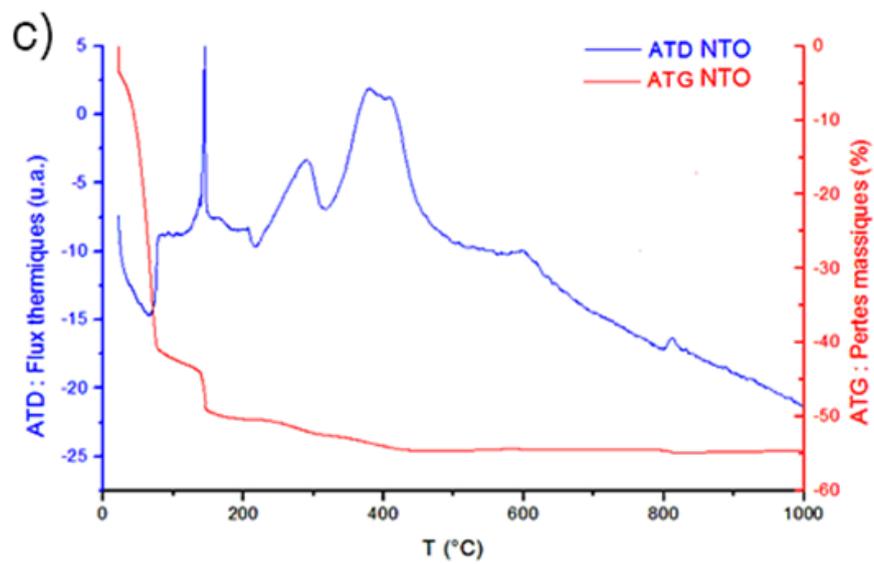
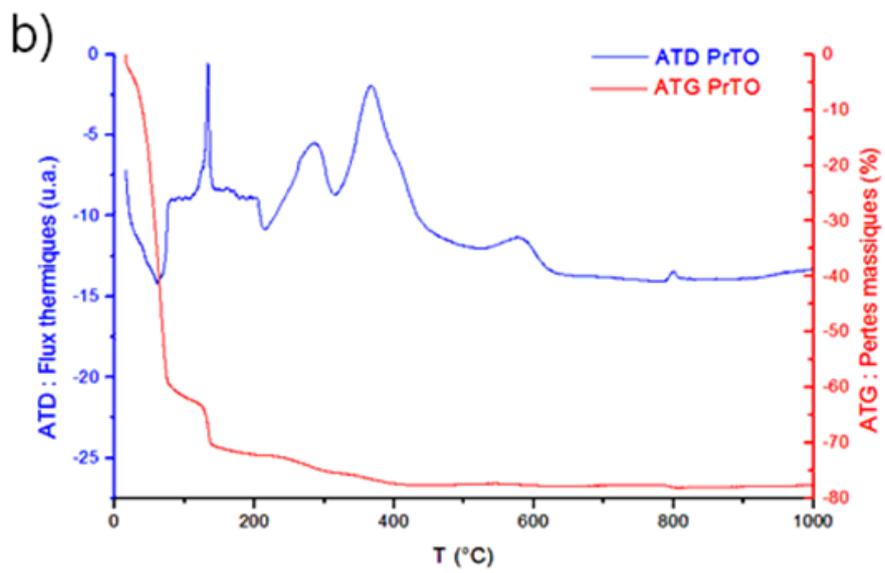
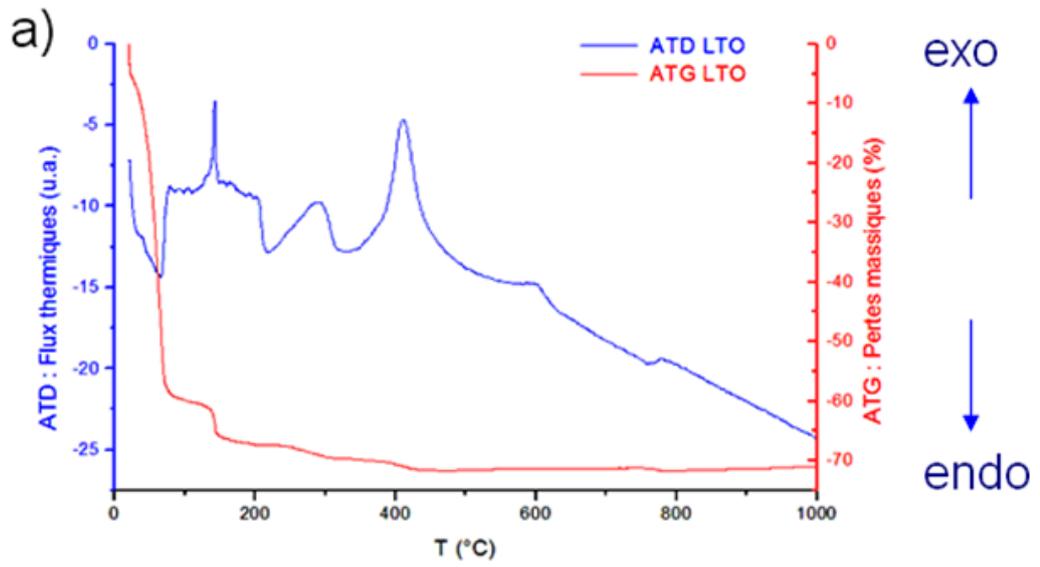
Figure 2.6 : Cycles thermiques utilisés pour :
a) l'obtention de la poudre et b) la calcination de la poudre

I. 4. Études thermiques des gels et des poudres

I. 4. 1. Analyses thermiques des gels

Afin d'obtenir des informations sur les processus physico-chimiques qui se déroulent lors de l'obtention des poudres et sur les conditions thermiques optimales à adopter pour les obtenir, nous avons procédé à des analyses thermiques. Celles-ci consistent à déterminer les températures de décomposition de la matière organique présente dans les gels. Pour cela, nous avons utilisé un dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD) couplé à une analyse thermogravimétrique (ATG) « TG-DTA-SETARAM 92-1600 », tout en analysant in-situ les composés volatiles qui se dégagent à l'aide d'un spectromètre de masse (SM) « PFEIFFER-Omnistar GSD 3010 ». Pour ces investigations, la montée en température est fixée à 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 1000°C.

La [figure 2.7](#) montre les courbes ATD-ATG réalisées sur les gels de compositions $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Nous pouvons remarquer que les quatre courbes obtenues présentent des informations thermiques très similaires, à savoir qu'elles font apparaître des pics endothermiques, des pics exothermiques, ainsi que des pertes de masse importantes à des températures très voisines.



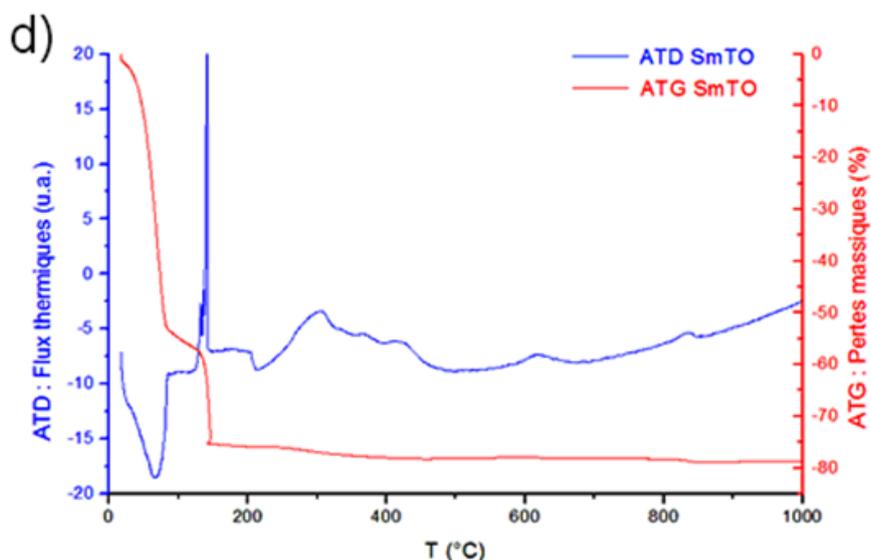


Figure 2.7 : Coubes ATD-ATG réalisées sur les gels de :
a) $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, b) $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, c) $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et d) $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Vers 80-100°C, nous pouvons observer un pic endothermique accompagné d'une perte de masse importante, ce qui correspond à l'évaporation des molécules d'eau et des molécules du 2-MOE présentes dans les gels. Cette eau est générée par la dissolution des nitrates de lanthanides hexahydraté et par la déshydratation d'une partie des molécules organiques (2-MOE) au cours du chauffage. Cette perte de molécules d'eau est confirmée sur la courbe ATD-ATG-Masse 18 réalisée sur le gel de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (cf. [figure 2.8](#)).

Vers 140 °C, nous pouvons apercevoir un second pic exothermique que nous attribuons à la cassure des liaisons (C-H, C-C, C-O) des molécules organiques ainsi qu'à la décomposition et l'évaporation de l'acétylacétone sachant que sa température d'ébullition est égale à 139°C. Ceci est confirmé sur la courbe ATD-ATG-Masse 44 (cf. [figure 2.8](#)). Vers 280-300°C et 370-420°C, nous observons deux pics exothermiques accompagnés par de très faibles pertes massiques. Nous attribuons ces deux pics à la combustion et à la décomposition des composés organiques ainsi qu'au départ des nitrates. Vers 590-600°C, nous pouvons observer une légère reprise de masse accompagnée d'un pic exothermique, nous pouvons attribuer ce pic à une carbonatation des lanthanides en présence d'une atmosphère riche en carbone et sous air.

Enfin, deux hypothèses peuvent être apportées pour expliquer l'existence du dernier pic exothermique observé sur les courbes ATD-ATG vers 780-810 °C. La première hypothèse est basée sur les observations faites par *Ishizawa et al.* dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et qui annoncent que celui-ci subit une transition de phase monoclinique → orthorhombique à 780°C [[Ishizawa1982](#)]. Cette transition conduirait donc à l'apparition d'un pic sur la courbe

ATD-ATG. La deuxième hypothèse serait liée à un nouveau départ de matière carbonée (carbonate et/ou résiduelle) au cours de la cristallisation du composé.

Afin de valider la bonne hypothèse, nous avons considéré les résultats donnés sur la courbe ATD-ATG-Masse 44 (CO₂) effectuée sur le gel de La₂Ti₂O₇. Cette courbe montre clairement le départ de molécules de CO₂ à 780°C. Ceci indique que l'hypothèse à prendre en compte est la deuxième. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de *Zhao et al.* [[Zhao2005b](#)], qui explique qu'une transition monoclinique/orthorhombique du LTO devrait se traduire par un pic endothermique.

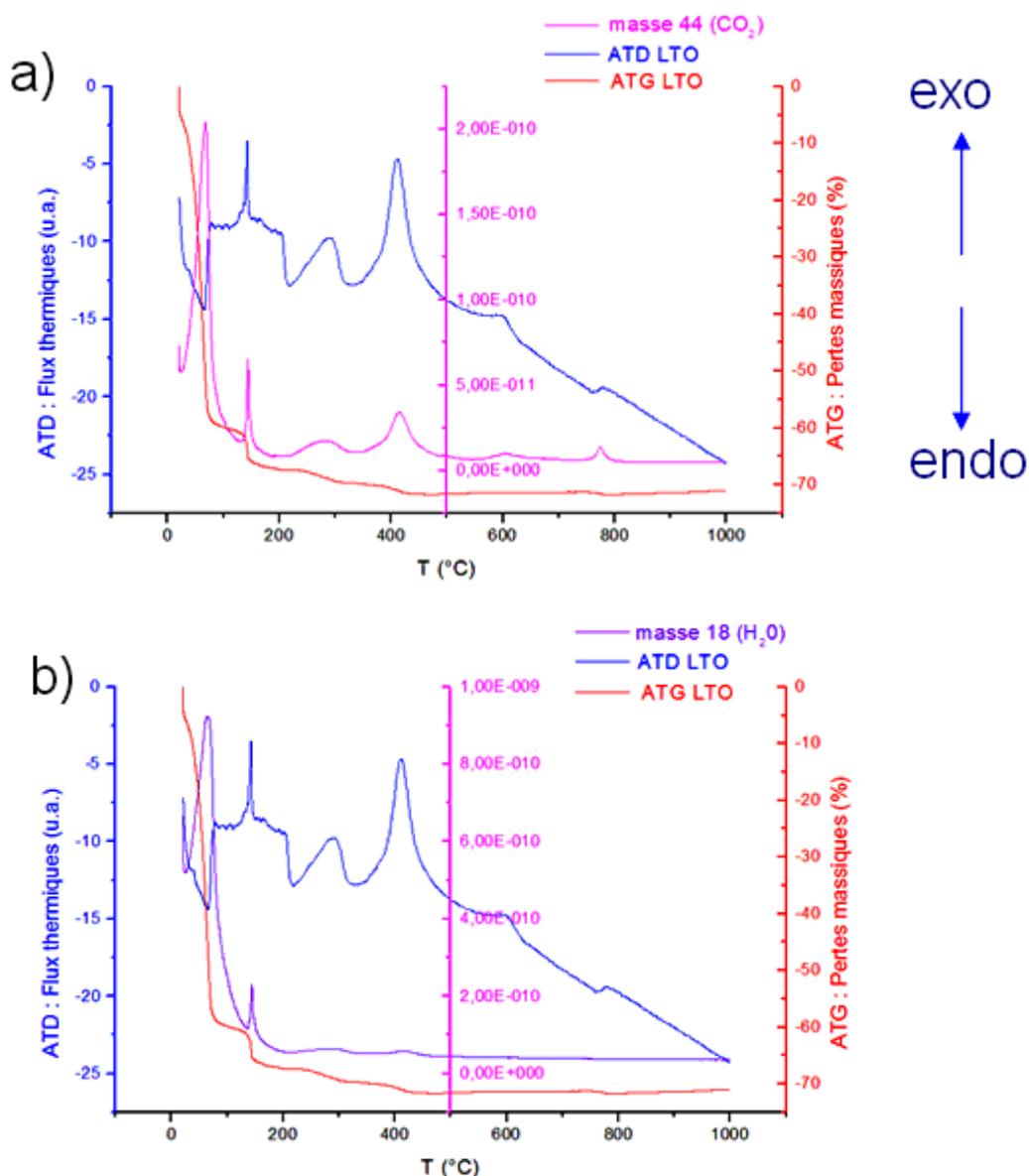


Figure 2.8 : Exemple d'ATD-ATG-Masse du LTO :
a) Masse 44 (CO₂) et b) Masse 18 (H₂O)

A partir de ces observations, nous avons choisi de calciner nos gels à une température inférieure à celle du début de cristallisation, c'est-à-dire 700°C. Une fois la calcination terminée, les poudres obtenues sont refroidies et broyées intimement de manière à homogénéiser la poudre.

I. 4. 2. Température de synthèse des poudres

A partir des poudres calcinées à 700°C, nous avons cherché à déterminer la température optimale de cristallisation de ces composés. Pour cela, des études jusqu'à 1300°C ont été réalisées. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre utilisé est un Huber G670 configuré en géométrie Guinier asymétrique, et est équipé d'un monochromateur double lame en germanium. L'appareil est en mode transmission, la longueur d'onde du rayonnement X émis par la source correspond à la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda\text{-Cu-}K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$).

La [figure 2.9](#) montre les diffractogrammes réalisés sur les poudres de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenues après traitement thermique à 700°C, à 800°C, à 900°C, à 1000°C, à 1100°C, à 1200°C et à 1300°C. Le cycle thermique appliqué est tel que les vitesses de montée et de descente en température sont fixées à 300°C/h, la durée du palier est ajustée à 12 heures. Les diffractogrammes obtenus montrent que l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ commence à se former dès 700°C. Toutefois, les raies très larges confirment sa mauvaise cristallinité. De 800°C à 1200°C, nous pouvons observer une diminution progressive de la largeur à mi-hauteur des raies ainsi qu'une augmentation significative des intensités. Ceci signifie que la cristallinité du composé s'améliore avec la température. Cette évolution est particulièrement accentuée quand on passe de 1000°C à 1100°C. Au-delà de cette température, les largeurs à mi-hauteur et les intensités évoluent de façon peu significative (cf. [figure 2.9](#)).

A partir de 1300°C, nous observons l'apparition de raies supplémentaires sur le diffractogramme. Ces raies sont attribuées à la phase $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (fiche JCPDS n° 26-0827). Ce composé $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ cristallise dans une structure de type pérovskite lacunaire en oxygène, et conduit à augmenter la conductivité électrique du matériau [[Zhong1995](#), [Sayir2006](#)]. En effet, cette phase peut contenir de manière importante du Ti^{3+} causée par le déficit en oxygène. La valence mixte $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ conduit donc à augmenter la conductivité électrique, ce qui est à bannir dans le cas de matériaux ferroélectriques, isolants par définition (\rightarrow augmentation des pertes diélectriques).

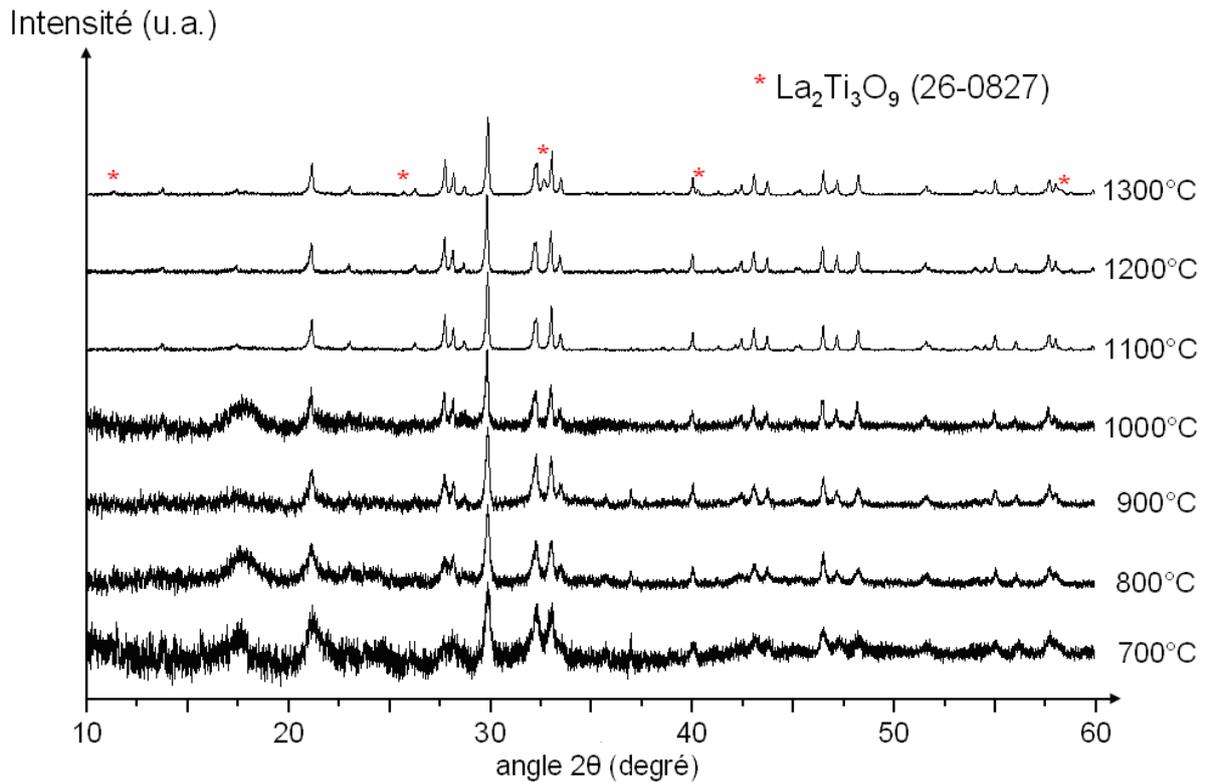


Figure 2.9 : Diffractogrammes obtenus lors de la calcination d'une poudre de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à différentes températures (700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C)

A partir des diffractogrammes obtenus, nous avons donc choisi de fixer la température de synthèse du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 1100°C. Ce choix est justifié par le compromis énergie/cristallinité. En effet, des températures plus faibles que 1100°C conduisent à des cristallinités insuffisantes, alors qu'au-delà de 1100°C, elle n'est pas améliorée de façon significative. Des études similaires ont été réalisées sur les composés $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les résultats structuraux conduisent aux mêmes résultats que ceux obtenus sur le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à savoir que ces composés cristallisent à partir de 700°C environ et que le compromis énergie/cristallinité opte pour une température de cristallisation optimale de 1100°C. Les diffractogrammes obtenus sur ces poudres de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ calcinées entre 700°C et 1100°C sont montrés sur la [figure 2.10](#).

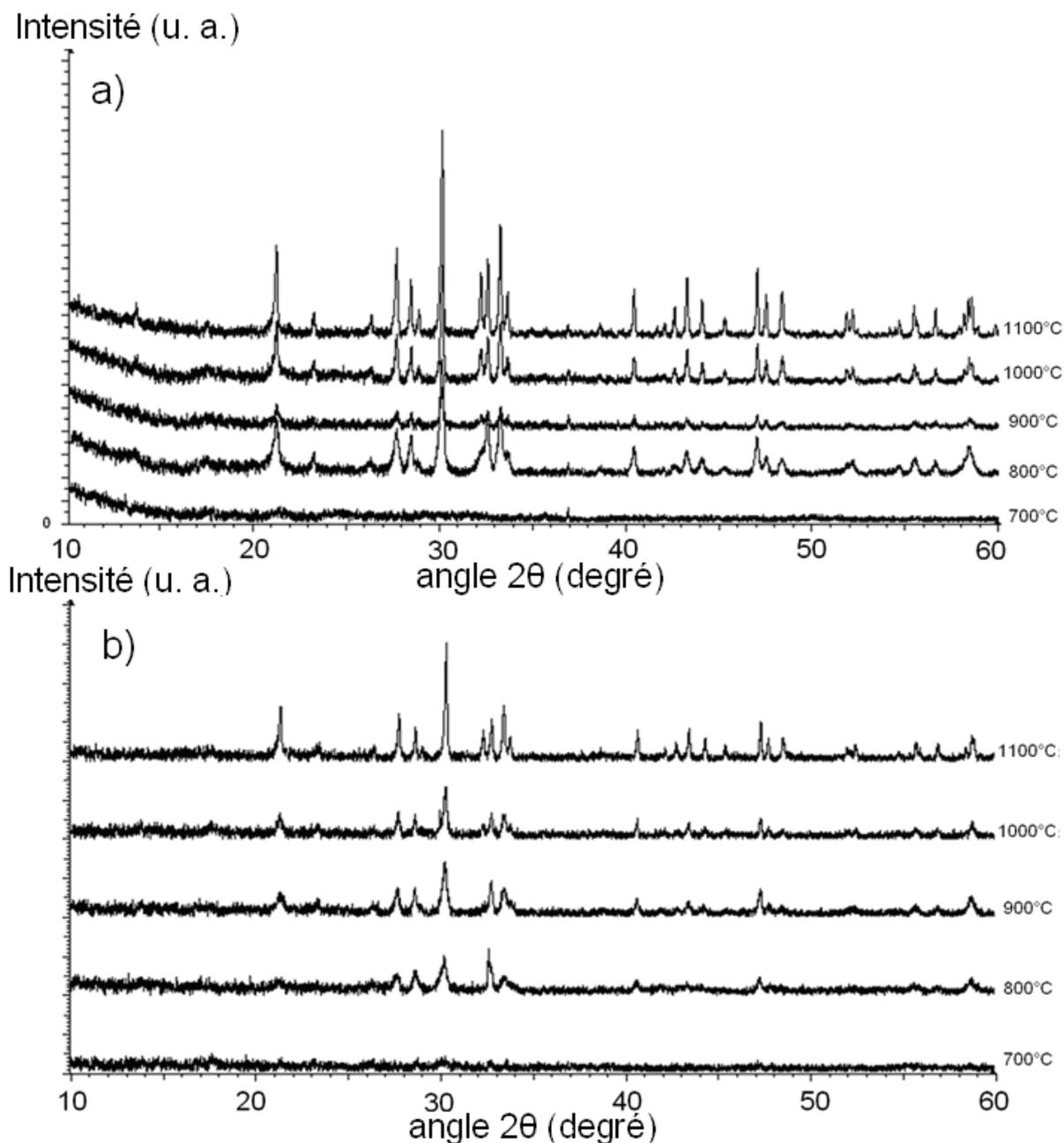


Figure 2.10 : Diffractogrammes obtenus sur des poudres de a) $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et b) $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ calcinées entre 700°C et 1100°C

La [figure 2.11](#) montre un exemple de l'affinement Pattern Matching d'une poudre de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisée à 1100°C à l'aide du logiciel FullProf [[Rodriguez1993](#), [Fontera2003](#)]. Cette figure montre l'excellent accord qui existe entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme théorique, le groupe d'espace $P2_1$ utilisé étant celui de la fiche JCPDS (n° 81-1066). Les paramètres de maille affinés sont : $a = 7.8116(4) \text{ \AA}$, $b = 5.5461(4) \text{ \AA}$,

$c = 13.0112(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98.6405(9)^\circ$, le χ^2 est de 1.62. Cette superposition parfaite des diffractogrammes confirme la pureté de nos composés.

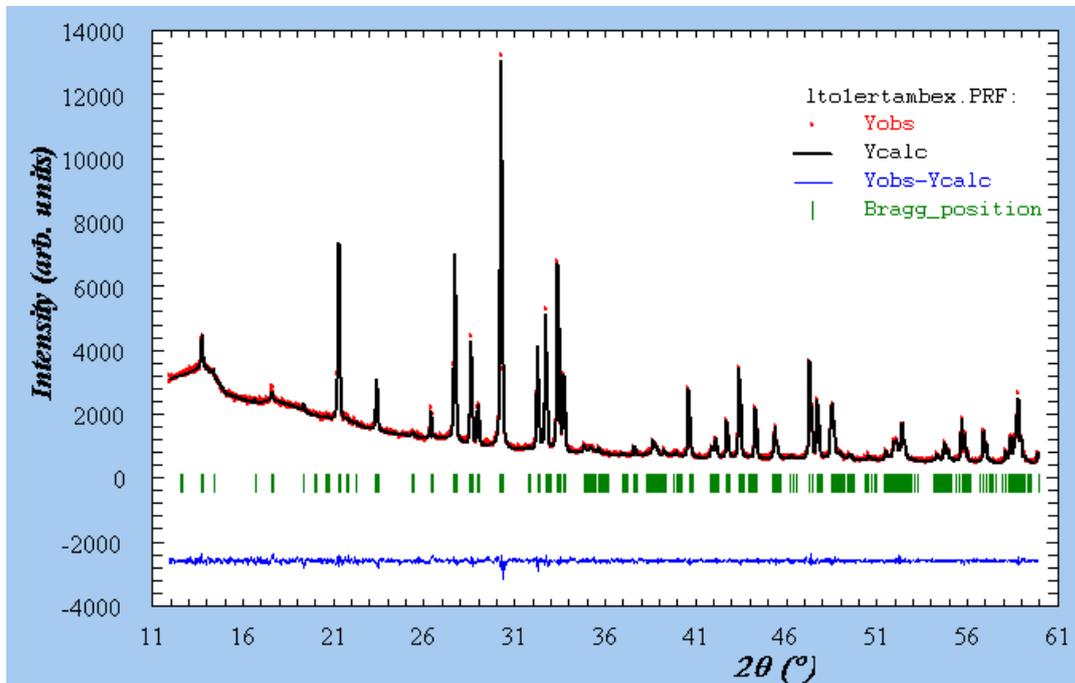


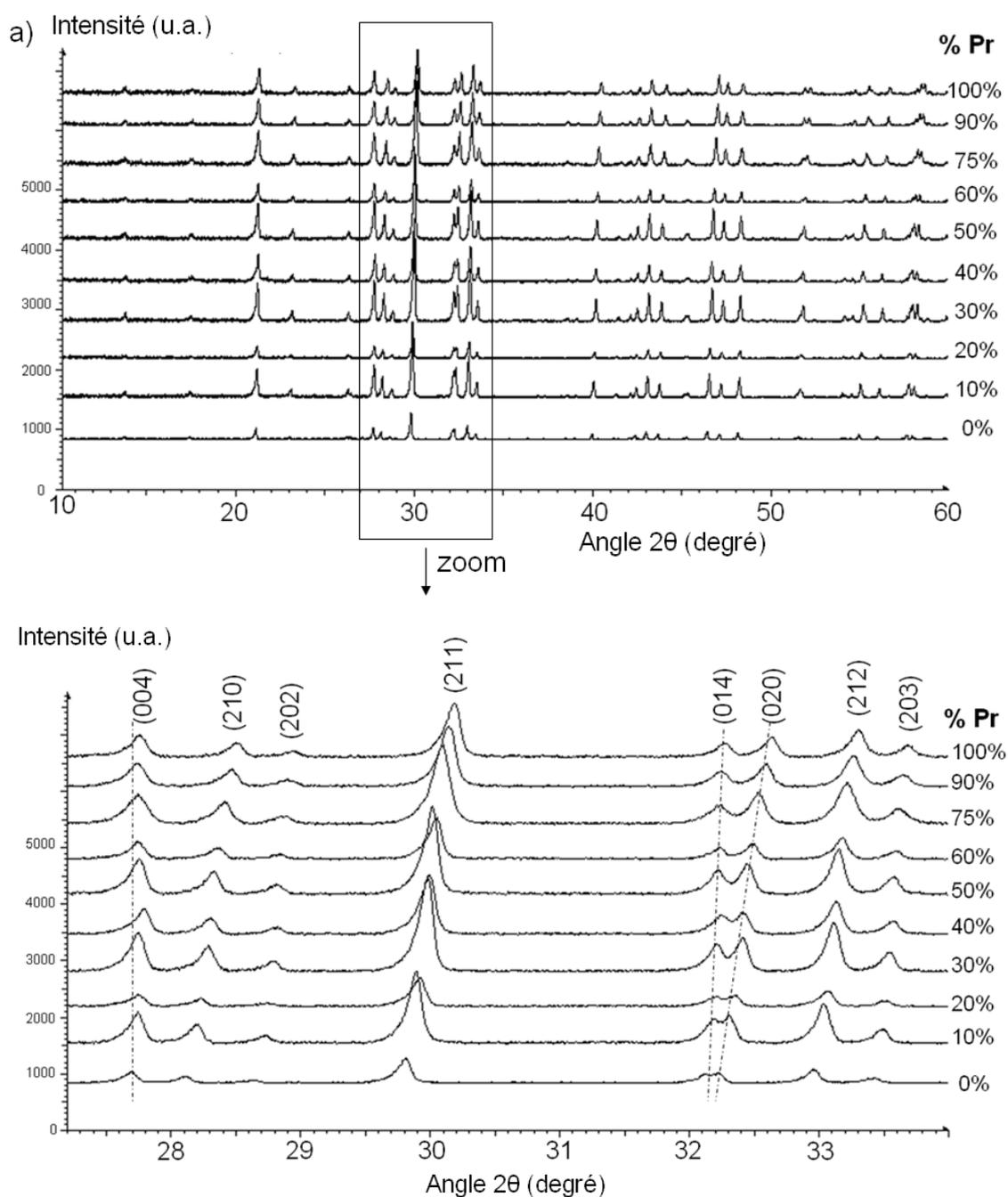
Figure 2.11 : Affinement Pattern Matching réalisé par le logiciel FULLPROF sur une poudre de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisée à 1100°C

II. Étude structurale des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) par diffraction de rayons X

II. 1. Les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les poudres des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été synthétisées dans les conditions identiques à celles des composés non-substitués $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La [figure 2.12](#) montre les diffractogrammes obtenus sur les solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x variant de 0 à 1. Comme nous pouvons le constater, les diffractogrammes montrent une évolution progressive de la position des raies (hkl) (avec h et/ou $k \neq 0$) avec le taux de substitution x , alors que la position des raies (00l) n'évolue quasiment pas. L'évolution progressive des angles de diffraction des raies (hkl) avec x obéit à la loi de Vegard, ce qui traduit l'existence d'une solution solide [\[Vegard1921\]](#). En outre, nous pouvons remarquer que ces deux solutions solides sont

complètes, c'est-à-dire que la substitution du lanthane par le praséodyme ou le néodyme est totale. Il est à noter également que toutes ces compositions conduisent à la même structure type pérovskite en feuillet. Ces solutions solides cristallisent dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$.



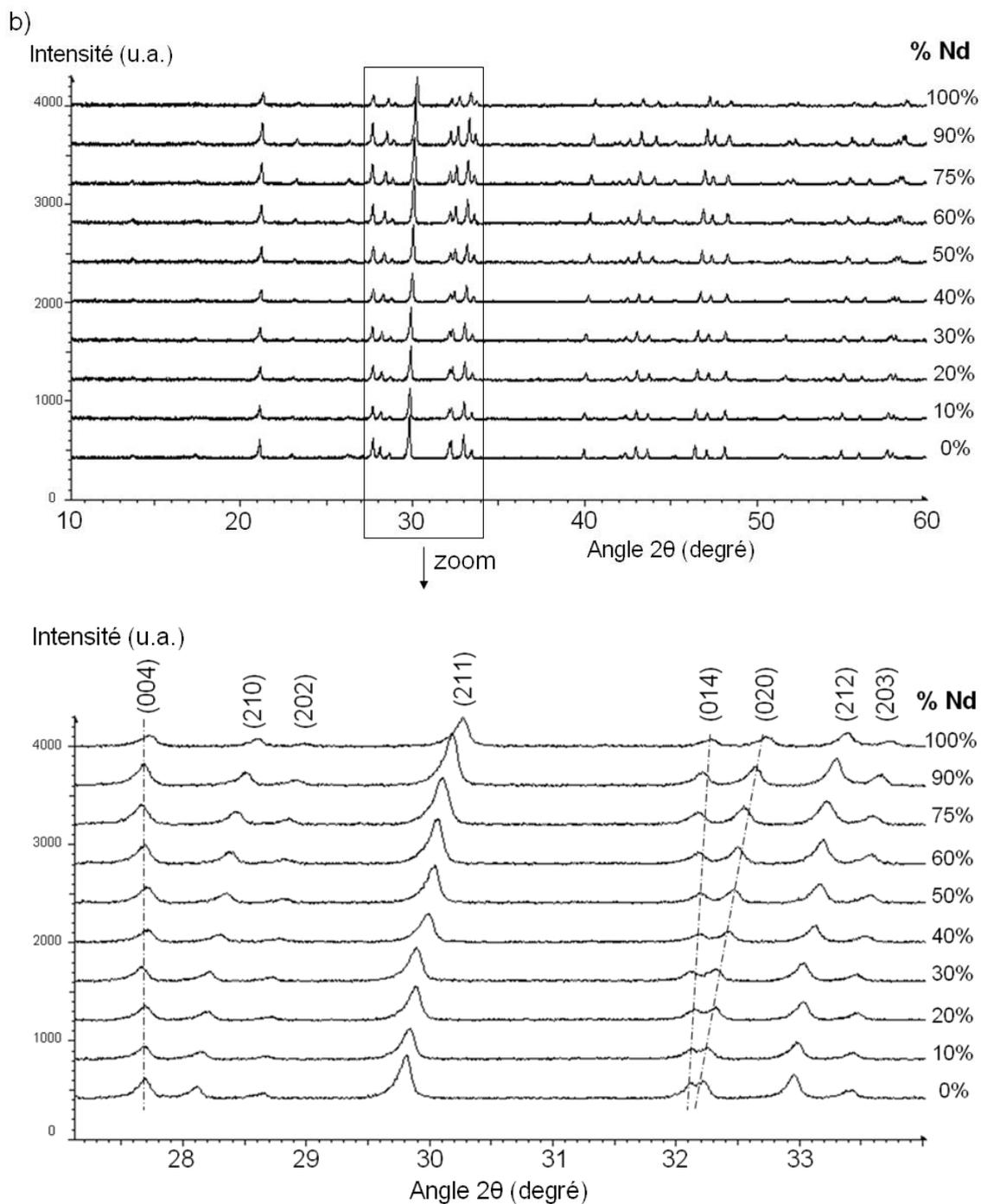


Figure 2.12 : Diffractogrammes réalisés sur les solutions solides

a) $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$ et b) $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$

Le décalage progressif des raies de diffraction avec x traduit une variation significative des paramètres de maille a et b , alors que le paramètre c ne varie quasiment pas. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé à l'aide du logiciel « Unit Cell » [Holland1997]. Celui-ci permet de calculer les paramètres de maille en se basant sur les accords entre les angles 2θ observés et les plans (hkl) correspondants.

La [figure 2.13](#) montre l'évolution des paramètres de maille de ces deux solutions solides. Nous pouvons observer que le paramètre de maille **a** des solutions solides $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$ et $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ varie respectivement de 7.8084(4) Å à 7.7134(4) Å et de 7.8084(4) Å à 7.6617(4) Å. Le paramètre de maille **b** varie respectivement de 5.5464(4) Å à 5.4912(3) Å et de 5.5464(4) Å à 5.4607(4) Å. Ces données conduisent à un volume **V** qui varie de 557.076(46) Å³ à 544.193(37) Å³ pour les composés $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$ et de 557.076(46) Å³ à 536.993(42) Å³ pour les composés $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$. En revanche, les paramètres de maille **c** et les angles β ne varient presque pas pour les deux solutions solides, ils restent compris respectivement entre 12.9863(8) Å et 13.0135(8) Å et 98.6155(51)° et 98.7087(51)° (cf. tableau de valeur à l'[annexe 2.2](#)).

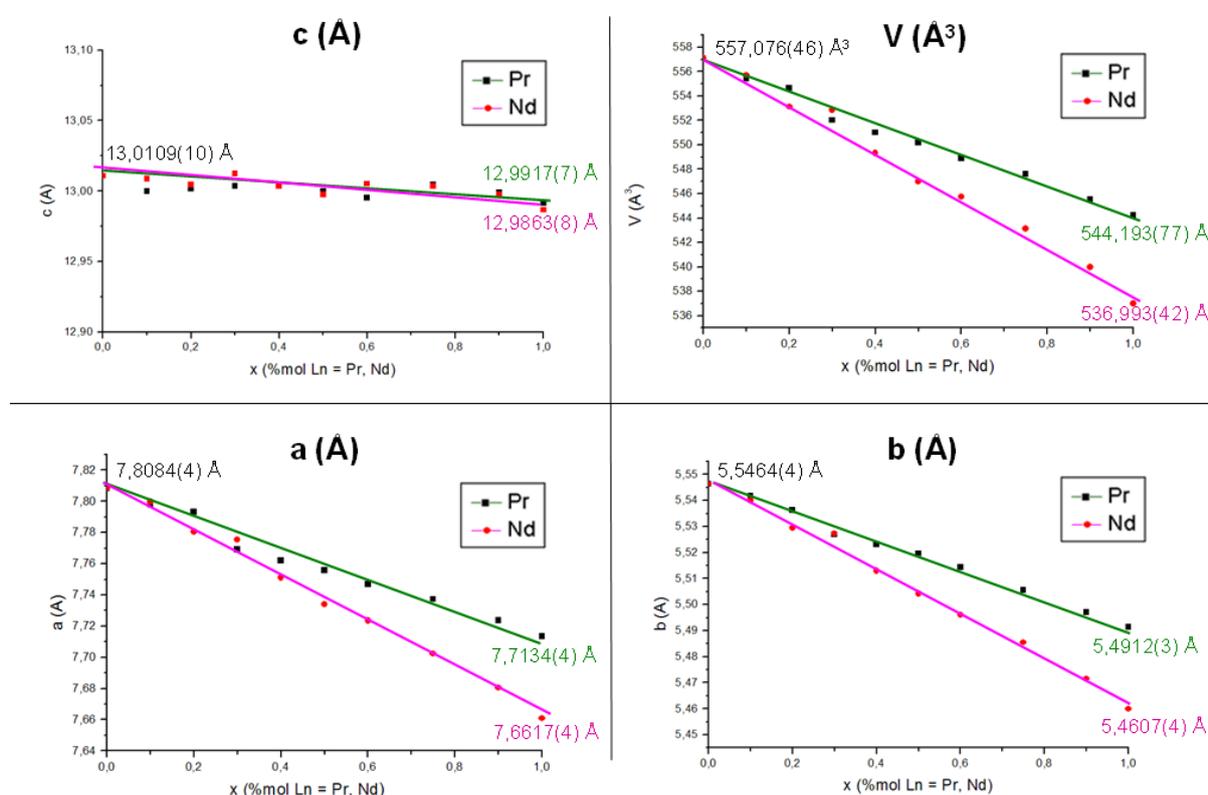


Figure 2.13 : Evolution des paramètres de maille des solutions solides de $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$ et de $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ pour x variant de 0 à 1

II. 2. La solution solide $(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_2O_7$

Les poudres de la solution solide $(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_2O_7$ ont été synthétisées dans les mêmes conditions que les poudres des solutions solides précédemment citées. La [figure 2.14](#) montre les diffractogrammes obtenus pour x allant de 0 à 1. Contrairement aux diffractogrammes obtenus pour les solutions solides $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$ et $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$, nous observons une

« anomalie » dans l'évolution progressive de la position des raies à partir de $x \approx 0.8$ accompagnée de nouvelles raies. Sachant que le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans la structure pérovskite en feuillet et que le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans la structure pyrochlore, cela signifie que la substitution du La par le Sm dans $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sans changement de structure, est possible de $x = 0$ à $x \approx 0.8$. Au-delà de cette composition, la structure pyrochlore fait son apparition, comme cela est montré sur les diffractogrammes enregistrés pour le composé où $x = 0.9$, il y a alors coexistence des deux phases : pérovskite en feuillet et pyrochlore, et pour le composé où $x = 1$ (phase pyrochlore uniquement). Pour x compris entre 0 et 0.8, les diffractogrammes indiquent que tous les composés de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent dans une structure de type pérovskite en feuillet, de système monoclinique et de groupe d'espace $\text{P}2_1$.

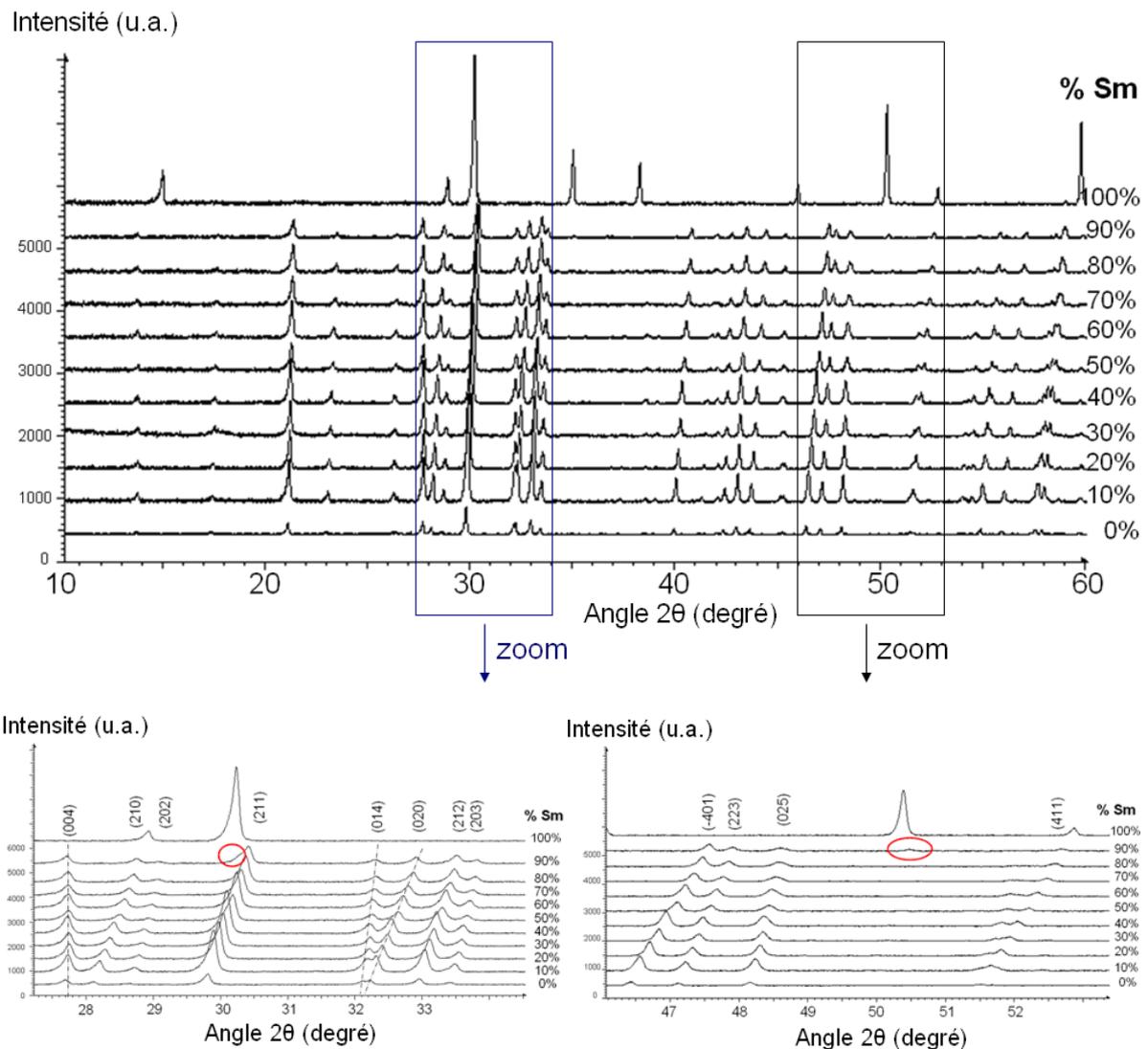


Figure 2.14 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$)

Les raies de diffraction de la solution solide $(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_2O_7$ pour x variant de 0 à 0.8 ont leur position angulaire qui évolue de manière progressive avec la valeur de x , comme cela est observé dans le cas des solutions solides précédentes. Les affinements de paramètre de maille traduisent des variations significatives des paramètres a et b , et peu significatives pour les paramètres c et β .

Lorsque x varie de 0 à 0.8, nous pouvons observer sur la [figure 2.15](#) que le paramètre de maille a évolue de $7.8084(4) \text{ \AA}$ à $7.6613(4) \text{ \AA}$, le paramètre de maille b varie de $5.5464(4) \text{ \AA}$ à $5.4558(3) \text{ \AA}$ et le volume V passe de $557.076(46) \text{ \AA}^3$ à $537.095(36) \text{ \AA}^3$. En revanche, le paramètre de maille c et l'angle β ne varient quasiment pas avec x , gardant une valeur de l'ordre de $\approx 13.00 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ et de $\approx 98.68^\circ \pm 0.05^\circ$ (voir tableau de valeur au [annexe 2.2](#)).

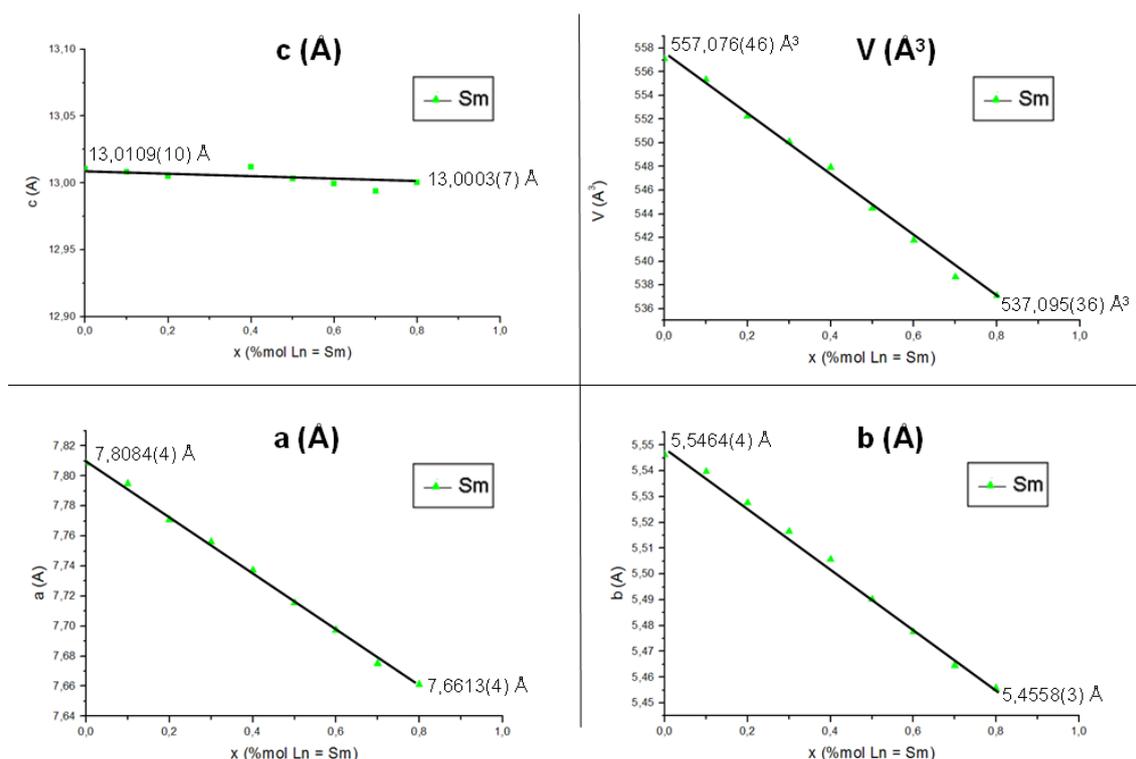


Figure 2.15 : Evolution des paramètres de maille de la solution solide $(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_2O_7$ pour x variant de 0 à 0.8

II. 3. Explication structurale de l'évolution des paramètres de maille dans les trois solutions solides

La diminution des paramètres de maille a et b et du volume V dans les trois solutions solides étudiées est en accord avec la diminution des rayons ioniques des lanthanides

considérés, La, Pr, Nd et Sm, En effet, la valeur de leur rayon ionique est telle que : $r_{La^{3+}} > r_{Pr^{3+}} > r_{Nd^{3+}} > r_{Sm^{3+}}$.

D'un point de vue structural, la diminution des paramètres de maille a et b peut s'expliquer naturellement en considérant la structure pérovskite en feuillet de ces composés. En effet, cette structure est décrite par l'enchaînement infini d'octaèdres TiO_6 liés par leurs sommets suivant les axes a et b , comme le montre la [figure 2.16a](#) en considérant le plan (001). Une diminution de la taille des cations lanthanides présents dans les cages pérovskites conduit donc à une diminution des paramètres de maille a et b .

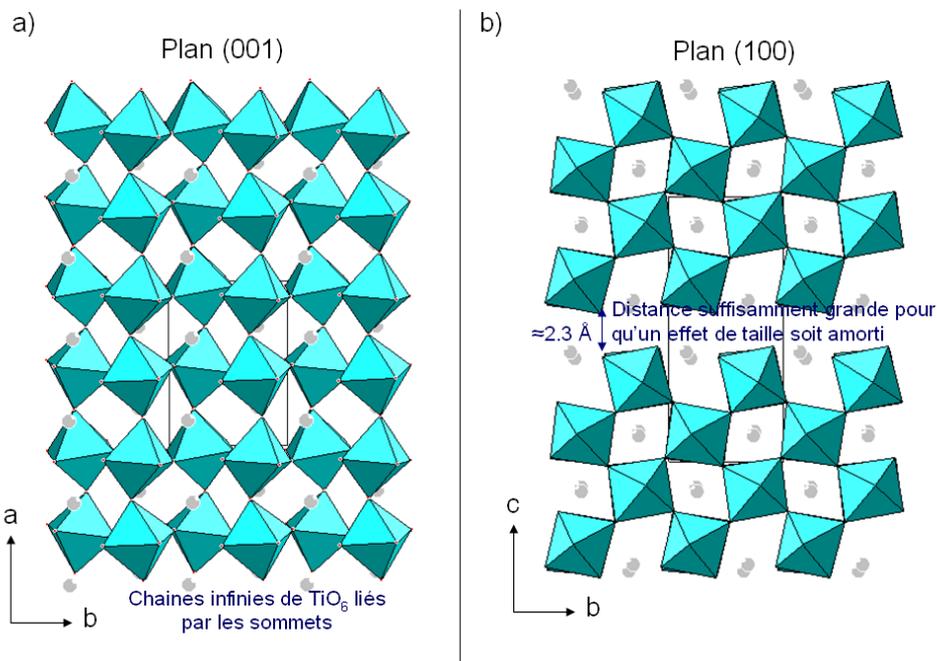


Figure 2.16 : Structure de type pérovskite en feuillet vue en projection sur a) le plan (001) et b) le plan (100)

Suivant la direction c , la structure est composée de feuillets constitués par 4 plans d'octaèdres TiO_6 liés par leurs sommets et séparés les uns des autres par une distance d'environ $\approx 2.3 \text{ \AA}$ (cf. [figure 2.16b](#)). La distance entre ces feuillets serait alors suffisamment grande pour qu'un effet de variation de taille du lanthanide soit amorti. Ceci conduirait donc à une valeur quasi constante du paramètre c .

III. Caractérisations morphologiques, spectroscopiques et thermiques des solutions solides sous forme de poudres

III. 1. Morphologie des poudres

La morphologie et la taille moyenne des grains qui constituent les poudres calcinées à 1100°C ont été analysées en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) FEG Hitachi 5-4700. L'étude s'est focalisée sur les solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) pour lesquelles $x = 0, 0.5$ et 1 (cf. [figure 2.17](#)).

Les images réalisées sur les poudres de $La_2Ti_2O_7$, $LaPrTi_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $LaNdTi_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$, $LaSmTi_2O_7$ et $Sm_2Ti_2O_7$ montrent toutes l'existence de grains de forme sphérique ou légèrement allongée. Ces images révèlent que l'oxyde $La_2Ti_2O_7$ conduit aux grains de plus grosse taille (de diamètre environ 600 nm). Lorsque le lanthane est remplacé par du praséodyme, du néodyme ou du samarium dans la structure pérovskite, nous remarquons que le diamètre moyen des grains diminue pour atteindre 450-500 nm lorsque $x = 0.5$ (cas des poudres de $LaPrTi_2O_7$, $LaNdTi_2O_7$ et $LaSmTi_2O_7$), et environ 300 nm lorsque $x = 1$ (cas des poudres de $Pr_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$). En revanche, lorsque la structure cristalline est modifiée, ce qui est le cas du composé $Sm_2Ti_2O_7$ à structure pyrochlore, nous constatons que le diamètre des grains augmente pour atteindre ≈ 650 nm.

Ces résultats sont intéressants dans le sens où ils indiquent que la nature de l'élément chimique du site trivalent et la structure cristalline dans laquelle cristallise la poudre, jouent un rôle sur le diamètre moyen des grains.

Par ailleurs, nous confirmons que les valeurs moyennes des diamètres des grains des composés préparés par voie sol-gel sont plus petites que celles des grains obtenus par voie sol/sol pour une même température de synthèse. *Uno et al.* ont ainsi montré que la taille moyenne des grains du composé $La_2Ti_2O_7$ obtenus par voie sol/sol à 1100°C était de l'ordre de 1 μm [[Uno2005](#)].

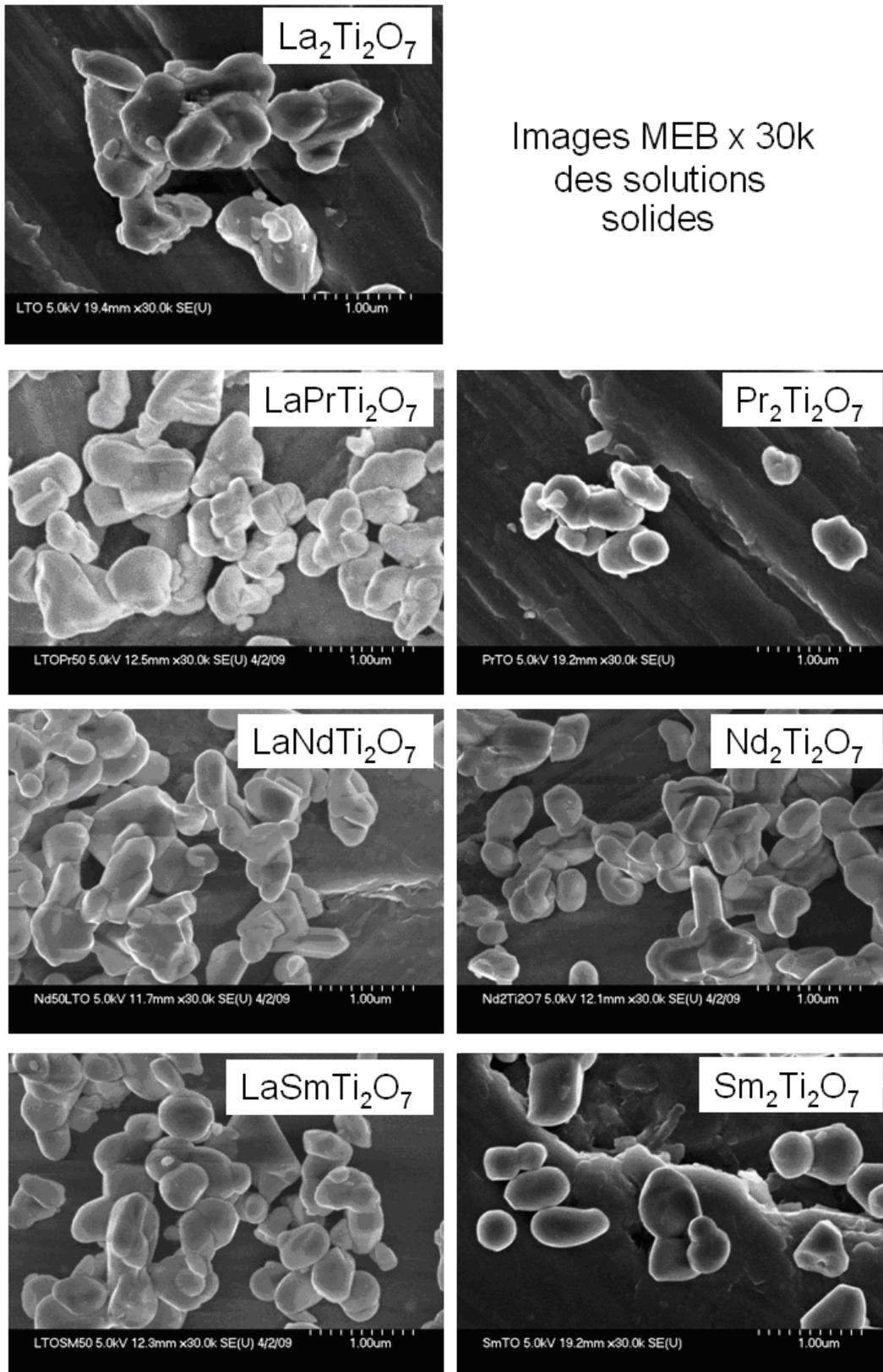


Figure 2.17 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), avec $x = 0, 0.5$ et 1

III. 2. Caractérisation Raman

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie Raman. L'appareil utilisé est un spectromètre DILOR (XY-800), équipé d'un LASER argon crypton. La longueur d'onde de la source employée est de 514.5 nm (vert), sa puissance est de 100 mW. Les spectres de 40 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} ont été enregistrés, le temps de comptage correspond à deux accumulations de 5 secondes par spectre.

Les résultats que nous présentons dans cette partie relèvent uniquement de la zone 40 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . En effet, nous avons remarqué que les informations provenant de la zone 1000 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} relèvent de phénomènes de luminescence. En effet, des pics correspondant au phénomène de luminescence se décalent tous de la même valeur lorsque la longueur d'onde est modifiée. Les pics correspondant aux informations Raman restent quant à eux inchangés quelque soit la longueur d'onde de la source utilisée. C'est ce que nous avons vérifié en changeant la longueur d'onde de la source en passant du vert (514.5 nm) au bleu (488 nm) puis au rouge (647.1 nm).

La [figure 2.18](#) montre donc les spectres Raman obtenus dans la zone 40 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} pour les trois solutions solides. Les résultats obtenus confirment ceux obtenus par DRX, à savoir l'existence de solutions solides complètes pour $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, et incomplète pour $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.8$). Tous les spectres Raman sont similaires pour les solutions solides indiquées précédemment et présentent un décalage de certains pics avec l'augmentation du taux de substitution. Ces décalages sont mis en évidence en zoomant la zone de 40 cm^{-1} à 300 cm^{-1} . Seul le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente un spectre Raman différent, ceci est attribué à l'existence de la structure pyrochlore dans ce composé.

La structure complexe de ces composés donne accès à de nombreux modes de vibration. En effet, ces solutions solides cristallisent dans une maille monoclinique $P2_1$, qui comprend 22 positions atomiques dans la maille. A ce titre, les études menées par différentes équipes de chercheurs sur le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par spectroscopie Raman n'ont à ce jour encore pas permis d'attribuer un mode de vibration à l'ensemble des pics dans les spectres [[Zhang2007](#), [Bamberger1985b](#)]. Néanmoins, une attribution probable de certains pics a été annoncée par *Krishnankutty et al.* [[Krishnankutty2008](#)]. Ainsi, les pics de vibration à $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ et à $\approx 615\text{ cm}^{-1}$ pourraient être attribués respectivement aux vibrations B_{2g} et A_{1g} du TiO_2 (cf. [figure 2.18c](#)). Les pics à $\approx 351\text{ cm}^{-1}$, à $\approx 248\text{ cm}^{-1}$, à $\approx 163\text{ cm}^{-1}$ et à $\approx 124\text{ cm}^{-1}$

pourraient correspondre aux différentes vibrations des liaisons Ln-O (Ln = lanthanide), respectivement Ln-O(D), Ln-O(G), Ln-O, Ln-O(I) (cf. [figure 2.18c](#)). Dans notre cas, cette étude Raman nous a permis d'établir une signature spectroscopique de ces solutions solides. Une étude fine, qui passe par l'identification de tous les pics dans ces structures reste à parfaire et fera l'objet de travaux ultérieurs.

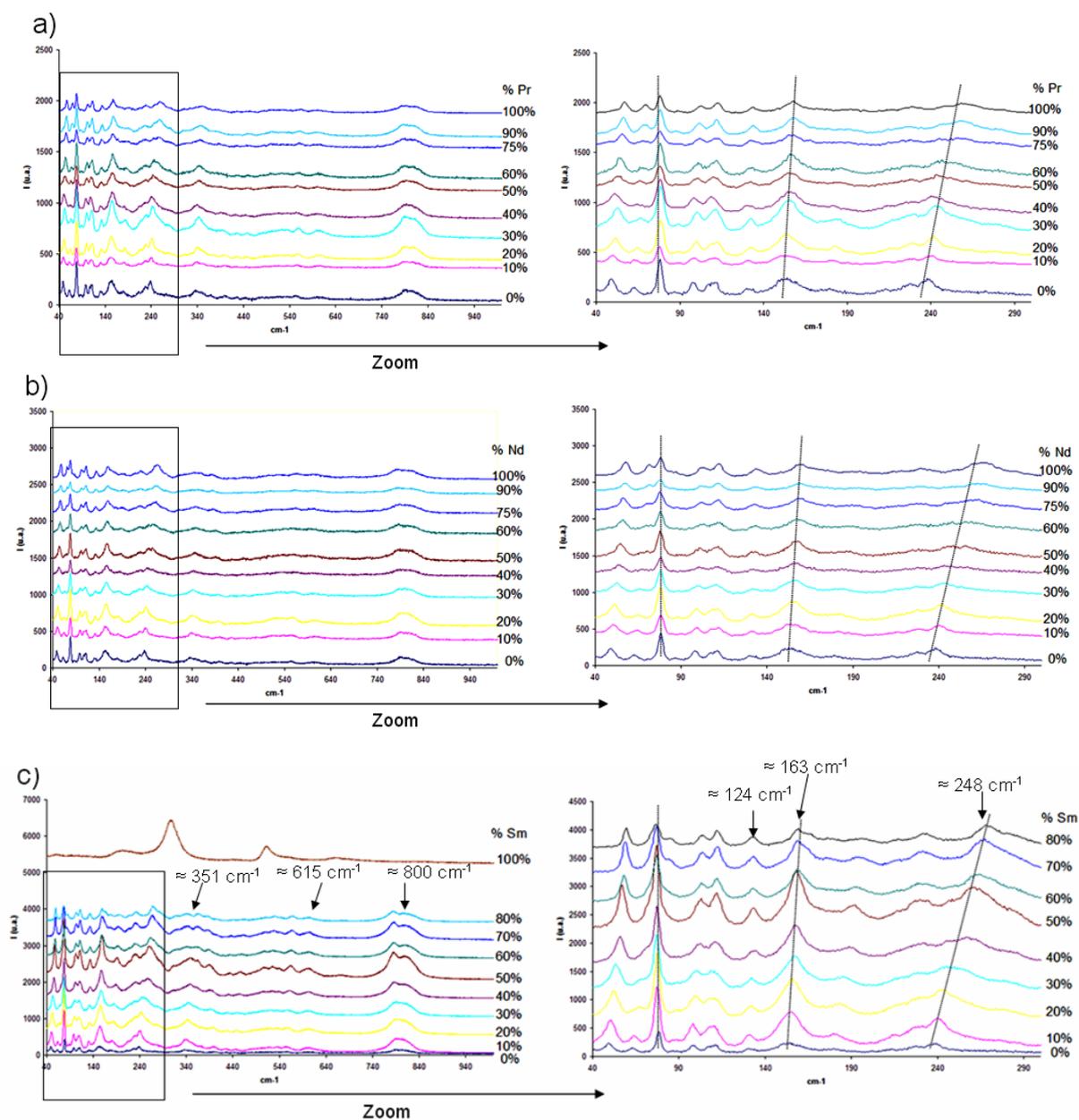


Figure 2.18 : Spectres Raman des solutions solides

a) $(La_{1-x}Pr_x)_2Ti_2O_7$, b) $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ et c) $(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_2O_7$

III. 3. Détermination de la température de Curie T_c des solutions solides

La détermination de la température de Curie T_c des composés ferroélectriques peut être effectuée par la mesure de la permittivité relative ϵ_r du matériau en fonction de la température ou par des mesures d'analyse thermique. En effet, lorsque la température du milieu atteint une valeur supérieure à la température de Curie d'un composé, celui-ci se traduit alors par un changement de symétrie. Ainsi, à cette température, le composé passe d'une phase non centro-symétrique à une centro-symétrique. Cette transition de phase peut donc être dans certains cas détectée par les mesures d'analyse thermique.

Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé un système d'analyse thermique différentielle (ATD) « TG-DTA-SETARAM 92-1600 ». Les poudres d'oxydes $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) avec $x = 0, 0.5$ et 1 ont été analysées de la température ambiante jusqu'à $1600^\circ C$. Les rampes en température (descente et montée) sont fixées à $10^\circ C/min$.

La [figure 2.19](#) montre la courbe d'ATD obtenue sur le composé $La_2Ti_2O_7$. Cette courbe fait apparaître un pic endothermique vers $1459^\circ C$ lors de la montée en température, et un pic exothermique vers $1233^\circ C$ lors de la descente.

Le pic endothermique est attribué à la transition de phase du composé LTO, passant d'un groupe d'espace non centro-symétrique $Cmc2_1$ à celui centro-symétrique $Cmcm$ [[Ishizawa1982](#)]. Le pic exothermique correspond quant à lui au passage de la symétrie $Cmcm$ à celle de $Cmc2_1$ lors de la descente en température. Comme attendu, la température de transition lors d'une descente en température est généralement inférieure à celle enregistrée lors de la montée, ceci est caractéristique des transitions de phases de premier ordre (phénomène d'hystérèse).

La température de curie T_c du composé $La_2Ti_2O_7$ que nous mesurons par ATD est donc de $1459^\circ C$. Cette température est en accord parfait avec celle qui a été publiée par l'équipe de *Yan et al.* à partir de mesures de permittivité relative ϵ_r réalisées en fonction de la température sur des céramiques compactées [[Yan2009](#)]. La température indiquée par *Yan et al.* est en effet de $1461^\circ C \pm 5^\circ C$. Par ailleurs, ces auteurs indiquent que la T_c du composé $Nd_2Ti_2O_7$ est égale à $1482^\circ C \pm 5^\circ C$.

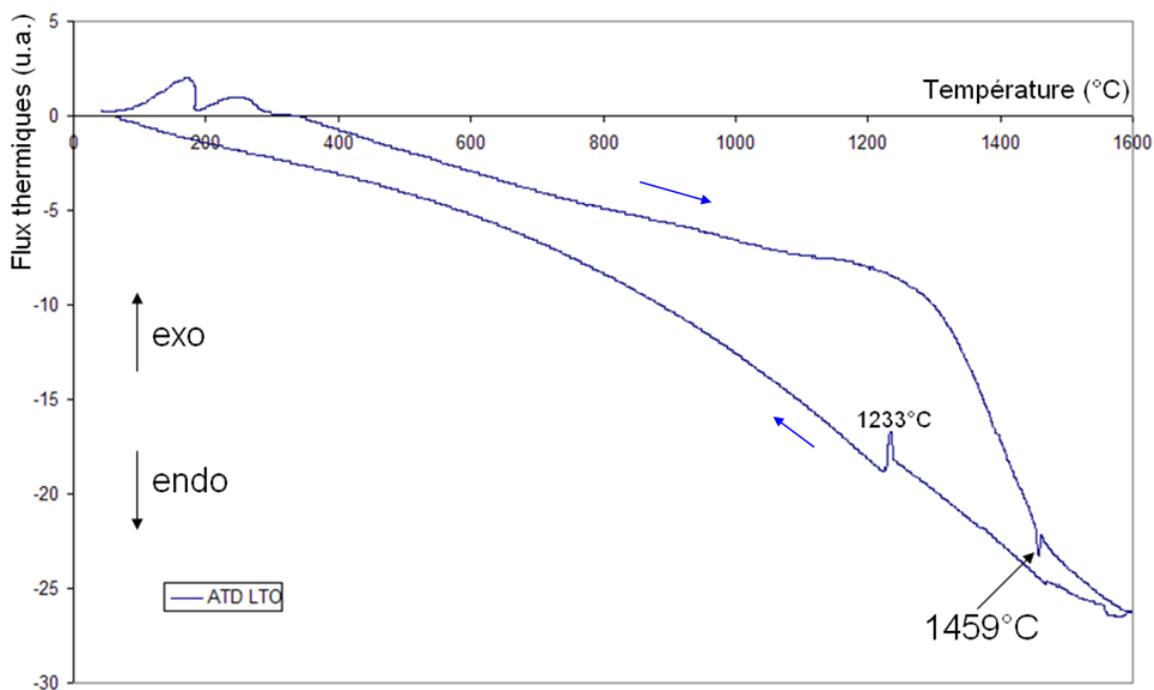


Figure 2.19 : Courbe ATD du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Il est à noter que le pic thermique attendu vers 780°C correspondant à la transition de phase d'une symétrie $P2_1$ à celle de $\text{Cmc}2_1$ n'est pas observé [Ishizawa1982]. Cette absence de pic peut s'expliquer par la nature même de cette transition. En effet, le passage de la symétrie $P2_1$ à la symétrie $\text{Cmc}2_1$ pour le composé LTO conduit à de très faibles déplacements des atomes au sein de la structure, ce qui implique que les énergies échangées sont très peu élevées et donc trop faibles pour être détectées avec l'appareillage dont nous disposons.

En ce qui concerne les solutions solides pour les quelles $x = 0.5$ et 1 , nous n'avons pas observé de pics sur les courbes ATD enregistrées. Nous expliquons ces résultats par le fait que les énergies mises en jeu lors des transitions de phase correspondantes sont très faibles. Ceci pourrait être dû au fait que le volume et les paramètres de maille de ces composés sont plus petits que ceux du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, et que par voie de conséquence, la distance de déplacement des atomes lors de la transition de phase est d'autant plus petite.

IV. Propriétés électriques des céramiques de la solution solide $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$

IV. 1. Préparation des céramiques

Des céramiques de solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) ont été préparées à partir de poudres obtenues par calcination à $700^\circ C$ des gels (cf. [I.3.2](#)). Les poudres ont ensuite été broyées intimement et introduites dans une presse hydraulique de la marque Perkin-Elmer. La pression utilisée pour fabriquer les pastilles de solutions solides est de $0.2 MPa$. Le diamètre des pastilles obtenues est de $10 mm$. Enfin, les pastilles ont été introduites dans un four et sont recuites à une température de $1250^\circ C$ pendant $24h$ avant d'être refroidies sous air ou sous O_2 . Le choix de cette température est justifié dans le but d'éviter l'apparition de la phase secondaire conductrice (à partir de $1300^\circ C$). La compacité des céramiques obtenues est alors comprise entre 86% et 95% .

Les résultats des mesures électriques réalisées sur les céramiques de ces trois solutions solides nous fournissent des informations très similaires. En conséquence, nous allons présenter uniquement les mesures obtenues sur la solution solide $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$.

IV. 2. Mesures diélectriques

IV. 2. 1. Les céramiques refroidies sous air

Les propriétés diélectriques des céramiques de la solution solide $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ de composition $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.75$ et 1 refroidies sous air ont été mesurées dans deux gammes de fréquences différentes à la température ambiante. De $10 Hz$ à $2 MHz$, le dispositif utilisé est un appareil de mesure d'impédance complexe de type Agilent E4980A Precision LCR Meter. Par contre de $1 MHz$ à $1 GHz$, nous avons utilisé un appareil de mesure d'impédance complexe de type Agilent E4991A RF. Les courbes représentant la partie réelle de la permittivité (ϵ') et la tangente de la perte ($\tan\delta$) sont montrées sur la [figure 2.20](#).

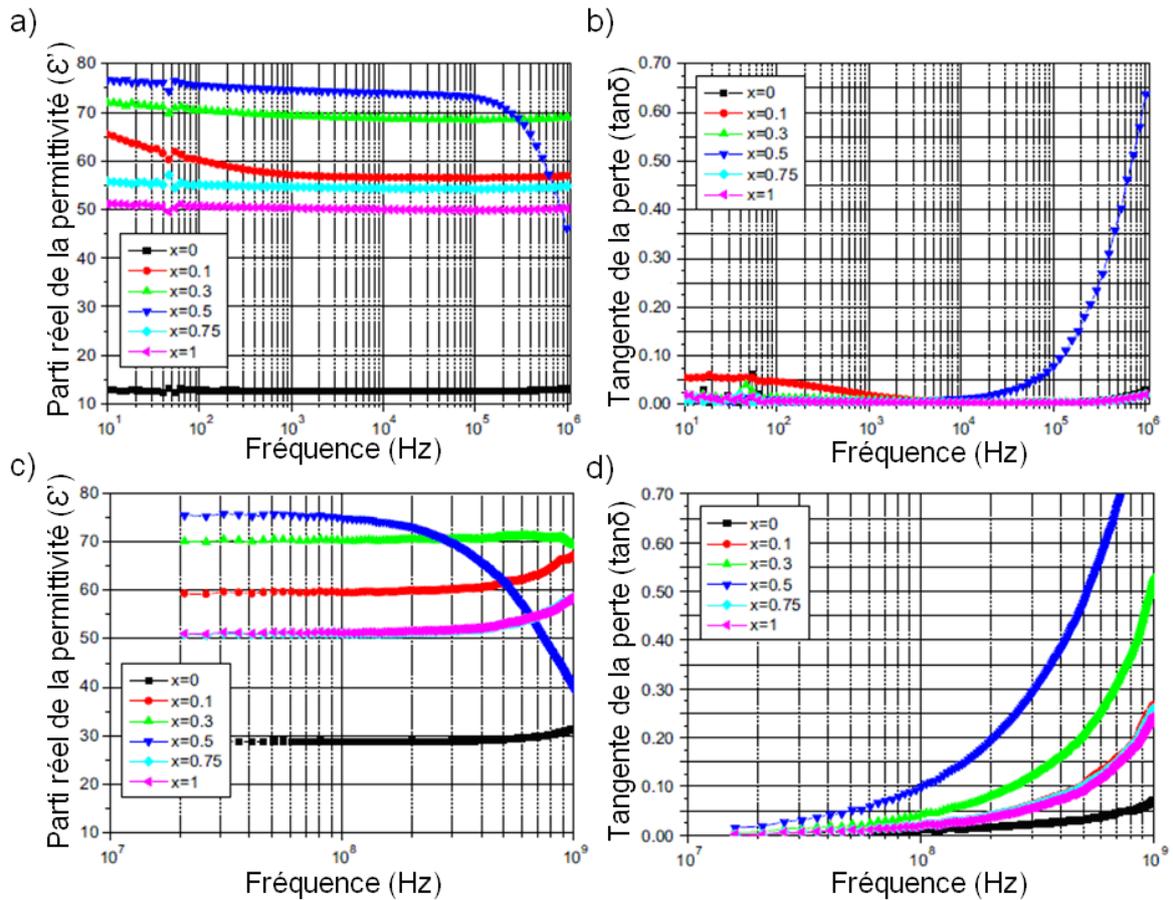


Figure 2.20 : Courbes représentatives des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence obtenues sur des céramiques de la solution solide $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ élaborées à 1250°C et refroidies sous air.

**De 10 Hz à 10⁶ Hz : a) partie réelle de la permittivité (ϵ') b) tangente de la perte ($\tan\delta$).
De 10⁷ Hz à 10⁹ Hz : c) partie réelle de la permittivité (ϵ') d) tangente de la perte ($\tan\delta$)**

Sur ces courbes, nous constatons que les valeurs de la partie réelle de la permittivité sont comprises entre 10 et 80 pour les basses fréquences (10 Hz à 10⁶ Hz). Les plus petites valeurs de la partie réelle de la permittivité appartiennent à la composition $x = 0$ ($La_2Ti_2O_7$). Pour les autres compositions de la solution solide, les valeurs de ϵ' sont comprises entre 50 et 80.

Toutefois, nous pouvons remarquer que les valeurs de la partie réelle de la permittivité augmentent avec x lorsque la valeur de celle-ci est comprise entre 0 ($La_2Ti_2O_7$) et 0.5 ($LaNdTi_2O_7$). Puis elles diminuent pour les taux de substitution plus élevés (cf. [figure 2.20a](#)). Par ailleurs, les valeurs de la permittivité sont presque inchangées sur une large gamme de fréquence (10¹ Hz - 10⁶ Hz), ce qui montre l'absence de tout phénomène de relaxation

diélectrique sur cette gamme. Ceci est vrai pour toutes les compositions à l'exception du composé pour lequel $x = 0.5$. Un comportement particulier est en effet observé à partir d'une fréquence de 10^5 Hz, celui-ci se manifestant par une forte diminution de la permittivité et une forte augmentation de la tangente de la perte. Un tel comportement est caractéristique d'une relaxation dipolaire diélectrique.

En revanche, toutes les autres compositions semblent suivre la même tendance, en effet, une légère augmentation de la tangente de la perte est observée à partir de 10^6 Hz (cf. [figure 2.20b](#)). Par conséquent, nous pouvons conclure que toutes les compositions présentent une sorte de relaxation dipolaire à partir d'une fréquence de 10^6 Hz. Celle-ci a été mise en évidence à une fréquence plus basse (10^5 Hz) dans le cas de la composition pour laquelle $x = 0.5$.

Concernant la gamme de hautes fréquences (10^7 Hz à 10^9 Hz), les valeurs de la constante diélectrique sont comprises entre 20 et 75 (cf. [figure 2.20c](#)). Toutes les compositions présentent une légère augmentation de la permittivité à partir de 10^9 Hz accompagnée d'une forte augmentation de la perte diélectrique à partir de 10^8 Hz (cf. [figure 2.20d](#)); celle-ci indique que certains processus de relaxation se déroulent à partir de ces fréquences. Les exceptions sont les compositions pour lesquelles $x = 0.3$ et 0.5 . En effet, une diminution rapide de la permittivité est observée à partir d'une fréquence de 10^8 Hz dans le cas de la composition pour laquelle $x = 0.5$, et une légère diminution de la permittivité est observée vers une fréquence de 10^9 Hz dans le cas de la composition pour laquelle $x = 0.3$.

Nous pouvons donc conclure que toutes les compositions de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentent de bonnes propriétés diélectriques à température ambiante et de faibles pertes diélectriques. Les phénomènes de dispersion observés dans la gamme de fréquences allant de 10^6 Hz à 10^9 Hz sont peu dépendants de la composition des céramiques. L'origine et le type de ces dispersions (relaxation dipolaire, résonance) ne peuvent être élucidés à ce stade de l'étude, notamment en raison du fait que ces phénomènes sont observés dans une gamme de fréquences situées en dehors de celles des appareils utilisés. Une étude des propriétés diélectriques en fonction de la température s'avère également être indispensable pour la compréhension de ces phénomènes.

IV. 2. 2. Les céramiques refroidies sous O₂

Afin d'avoir une meilleure vision sur la tenue diélectrique, des céramiques de la solution solide (La_{1-x}Nd_x)₂Ti₂O₇ de compositions $x = 0, 0.5$ et 1 ont été synthétisés dans des conditions analogues aux précédentes, mais refroidies sous O₂ afin d'éviter la formation possible des titanes trivalents Ti³⁺. En effet, la présence de Ti³⁺ dans ces composés est connue, *West et al.* l'ayant montrée dans des céramiques de BaTiO₃ [Masò2008] et *Joseph et al.* l'ayant annoncée dans les composés La₂Ti₂O₇ dans le cadre d'études portant sur les propriétés de luminescence [Joseph2008]. Ainsi, la faible valeur de permittivité du composé La₂Ti₂O₇ par rapport aux autres composés de la solution solide (La_{1-x}Nd_x)₂Ti₂O₇ refroidis sous air pourrait être expliquée par l'existence de Ti³⁺ dans l'échantillon, induisant ainsi une diminution de la permittivité par le phénomène de conduction.

Les propriétés diélectriques de trois céramiques refroidies sous O₂ et de composition (La_{1-x}Nd_x)₂Ti₂O₇ avec $x = 0, 0.5$ et 1 ont été mesurées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les analyses DRX réalisées préalablement montrent que les propriétés structurales sont inchangées entre les céramiques refroidies sous air et celles refroidies sous O₂. Les courbes représentant les propriétés diélectriques des céramiques refroidies sous O₂ sont montrées sur la [figure 2.21](#).

Pour les trois compositions, nous pouvons constater que les valeurs de tangente de perte sont inférieures à 7% dans les basses fréquences (< 1 kHz) et inférieures à 3% pour des fréquences plus élevées. Ainsi, les solutions solides refroidies sous O₂ présentent de bonnes caractéristiques diélectriques à basses fréquences. De 10² Hz à 10⁶ Hz, les courbes de permittivité et de perte diélectrique sont très similaires entre les trois compositions, ce qui indique que leurs relaxations diélectriques sont également très similaires et indépendantes de la composition. De 10⁷ Hz à 10⁹ Hz, les valeurs de la permittivité restent quasi inchangées par rapport à la gamme de fréquence citée précédemment. Par ailleurs, le phénomène de relaxation diélectrique est absent pour ces échantillons. Il est à noter que l'augmentation des pertes à partir d'une fréquence de 10⁵ Hz est liée à un phénomène de relaxation dipolaire, qui se manifeste par une augmentation de la tangente de la perte (cf. [figure 2.21b](#)). Le manque de données diélectriques dans la gamme de fréquence de 10⁶ Hz à 10⁷ Hz ne permet pas d'étudier en détail cette relaxation.

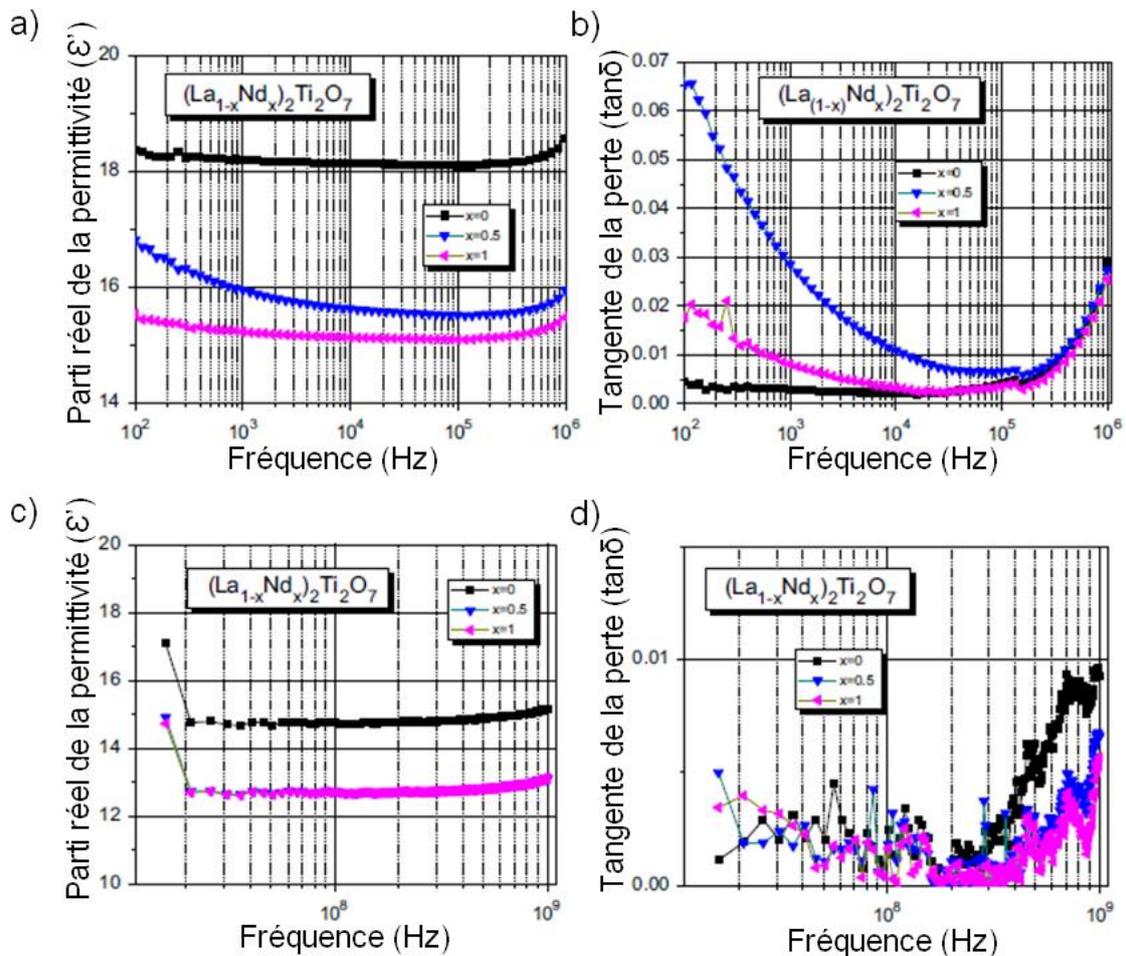


Figure 2.21 : Courbes représentatives des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence pour des céramiques de la solution solide

$(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ ($x = 0, 0.5$ et 1) obtenues à $1250^\circ C$ et refroidies sous O_2 .

De 10^2 Hz à 10^6 Hz : a) partie réelle de la permittivité (ϵ') b) tangente de la perte ($\tan\delta$).

De 10^7 Hz à 10^9 Hz : c) partie réelle de la permittivité (ϵ') d) tangente de la perte ($\tan\delta$)

Dans la littérature, seules des données diélectriques ayant trait aux compositions $x = 0, 0.5$ et 1 ont été répertoriées. Les valeurs de permittivité répertoriées varient de 33 à 50 pour une fréquence appliquée de 10^6 Hz [Zhong1995, Yamamoto1991, Takahashi1991]. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur les échantillons refroidis sous air (12 à 70). Toutefois, nous constatons que les valeurs de permittivité mesurées sont plus faibles pour les échantillons refroidis sous O_2 pour les compositions ayant $x = 0, 0.5$ et 1 (12 à 18). Cette différence de permittivité obtenue sur les échantillons refroidis sous air et sous O_2 pourrait s'expliquer par la faible compacité des céramiques obtenues. En effet, la compacité des céramiques refroidies sous O_2 est plus faible que celle obtenue pour des céramiques refroidies

sous air. Sous O₂, elle est comprise entre 78% à 85%. L'augmentation de la compacité de ces composés est rendue difficile en raison d'une température de frittage limitée à 1300°C afin d'éviter la formation de la phase conductrice. Bien qu'une compacité supérieure à 95% soit nécessaire pour les mesures électriques, il ne nous a pas été possible d'obtenir une telle valeur. Ainsi, les pores présents dans ces céramiques refroidies sous O₂ pourraient expliquer les plus faibles valeurs de permittivité obtenues.

Toutefois, pour le composé La₂Ti₂O₇, les valeurs de permittivité obtenues sur les céramiques refroidies sous air et sous O₂ sont similaires. Logiquement, la permittivité de la céramique refroidie sous O₂ aurait dû être plus faible. Pour expliquer le fait que ce ne soit pas le cas, une hypothèse à prendre en considération est que les titanes trivalents Ti³⁺ sont présents dans la céramique La₂Ti₂O₇ refroidie sous air. La présence du dioxygène au cours du refroidissement permet aux Ti³⁺ de s'oxyder, ce qui diminue leur proportion dans la céramique. Cet effet peut ainsi compenser les valeurs de permittivité avec la diminution de la compacité.

IV. 2. 3. Vérification de la présence des cations Ti³⁺ dans le composé La₂Ti₂O₇ par spectrofluorimétrie

Afin de vérifier l'existence des titanes trivalents Ti³⁺ dans nos échantillons refroidis sous air et sous O₂, des expériences ont été réalisées par spectrofluorimétrie. L'appareil utilisé est un spectrofluorimètre de la marque SAFAS FLX-Xenius, la longueur d'onde de la source excitatrice étant de 292 nm (source xénon), la gamme d'acquisition du spectre d'émission étant comprise entre 320 nm et 900 nm.

La détection des Ti³⁺ est directement liée aux propriétés de luminescence du composé La₂Ti₂O₇. En effet, *Joseph et al.* [[Joseph2008](#)] ont observé l'apparition de phénomènes de luminescence dans le composé La₂Ti₂O₇. Ils indiquent que les lanthanes trivalents La³⁺, qui ne possèdent pas d'électrons dans les orbitales 4f, n'ont pas de niveaux d'énergie électroniques qui peuvent induire une excitation et un processus de luminescence dans le visible. Ce phénomène est alors attribué à la présence des Ti³⁺, qui conduit à une luminescence dans la gamme de longueur d'onde mesurée (vers 610 nm).

Ainsi, deux céramiques de La₂Ti₂O₇ ont été synthétisées dans les mêmes conditions que précédemment, l'une est refroidie sous air (échantillon A) et l'autre est refroidie sous O₂ (échantillon B). Les spectres d'émission de ces deux échantillons sont montrés sur la [figure 2.22](#).

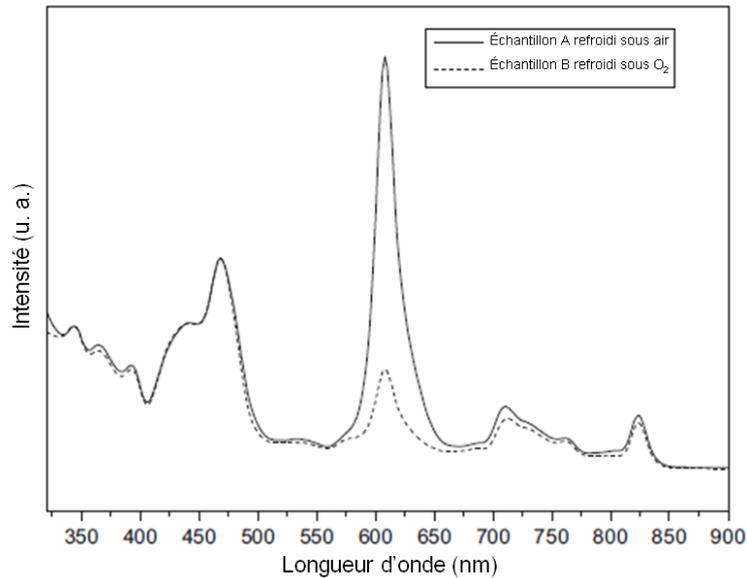


Figure 2.22 : Spectres d'émission des céramiques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ refroidies sous air (échantillon A) et sous O_2 (échantillon B)

Nous pouvons constater que l'intensité du pic centré vers 610 nm est beaucoup plus élevée pour l'échantillon A (refroidi sous air) que pour l'échantillon B (refroidi sous O_2). La littérature indique que le métal activateur des titanés trivalents Ti^{3+} présente une émission spectrale vers 611 nm [Joseph2008, Kaminskii1996], par le passage des niveaux ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$, la présence des La^{3+} venant renforcer les transitions électroniques correspondantes. Ainsi, la diminution de l'intensité de ce pic (610 nm) indique une diminution de la proportion des espèces Ti^{3+} dans l'échantillon refroidi sous O_2 par rapport à celui refroidi sous air. Il est à noter également que le renforcement de propriétés diélectriques des composés à structure pérovskite après refroidissement sous O_2 , tels que BaTiO_3 , est bien connue [Masò2008].

IV. 3. Vérification du caractère piézoélectrique

Le caractère piézoélectrique des échantillons est démontré sur une gamme de haute fréquence (environ de 10^7 Hz à 10^9 Hz). L'appareil utilisé est un Agilent E4991A RF équipé de deux gammes de contraintes mécaniques (faible et forte). Les valeurs de la permittivité des céramiques de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de composition $x = 0, 0.5$ et 1 refroidies sous O_2 sont mesurées sous contrainte mécanique (cf. figure 2.23).

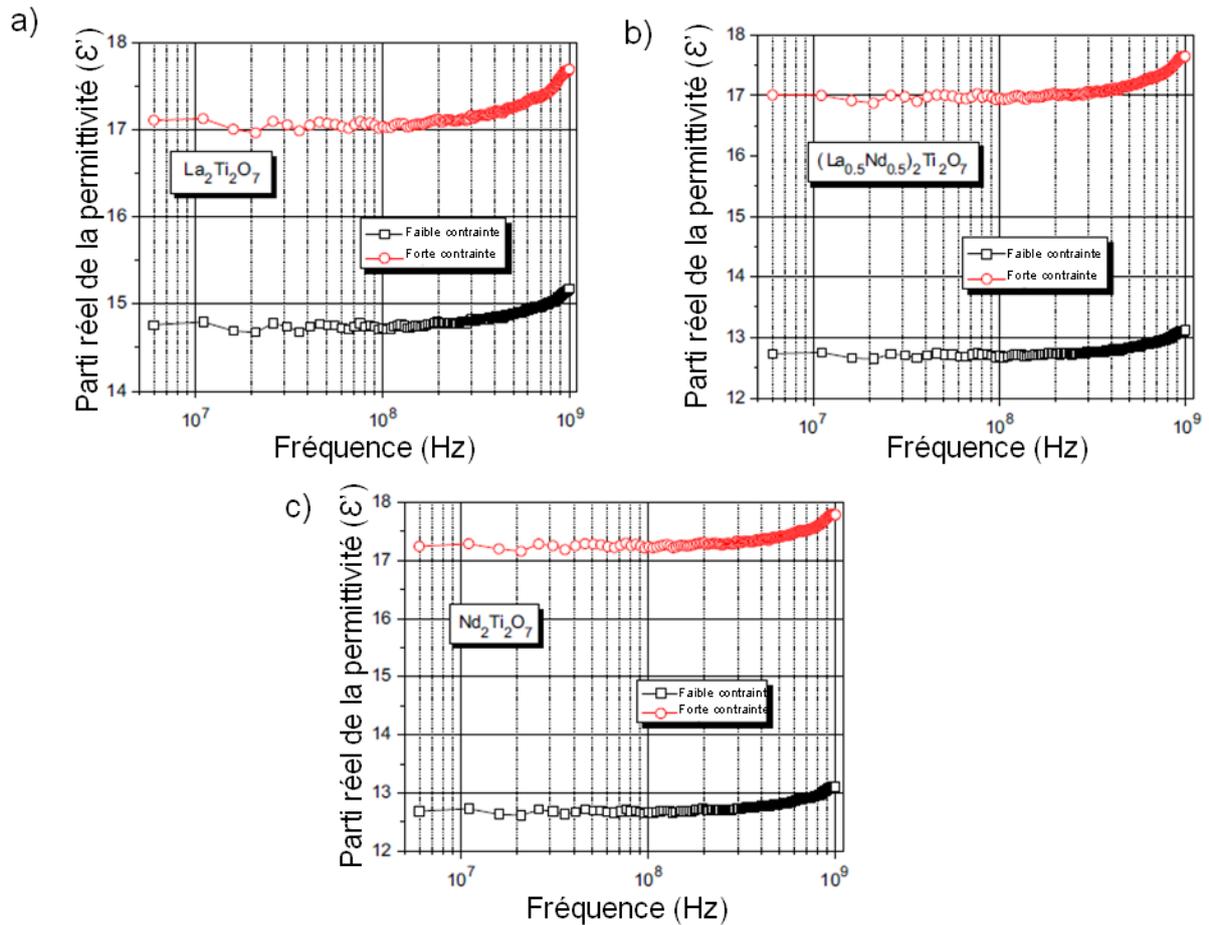


Figure 2.23 : Courbes représentant les valeurs de la permittivité sous contraintes mécaniques (rouge : forte, noire : faible) de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ refroidie sous O_2 avec $x = 0, 0.5$ et 1

Ces courbes montrent des variations relatives de l'ordre de 20% pour le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de l'ordre de 30% pour les composés $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ entre les valeurs de la permittivité obtenues sous forte et faible contraintes mécaniques. Ces résultats démontrent clairement le caractère piézoélectrique de ces composés, confirmant ainsi les observations de *Yamamoto et al.* [[Yamamoto1991](#)]. Toutefois, une étude rigoureuse des propriétés piézoélectriques doit être réalisée sur des céramiques denses. Ce travail fera l'objet d'une étude ultérieure.

IV. 4. Caractérisations des propriétés ferroélectriques

Les propriétés ferroélectriques des échantillons ont été mesurées en utilisant un circuit Sawyer-Tower modifié couplé à un générateur haute tension et à un amplificateur TREK 30/20A-H-CE. Les céramiques de $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ avec $x = 0, 0.5$ et 1 refroidies sous air ont été placées dans un bain d'huile et analysées à la température ambiante. La [figure 2.24](#) montre les cycles d'hystérésis $P(E)$ mesurés sur les céramiques de $La_2Ti_2O_7$ et de $Nd_2Ti_2O_7$.

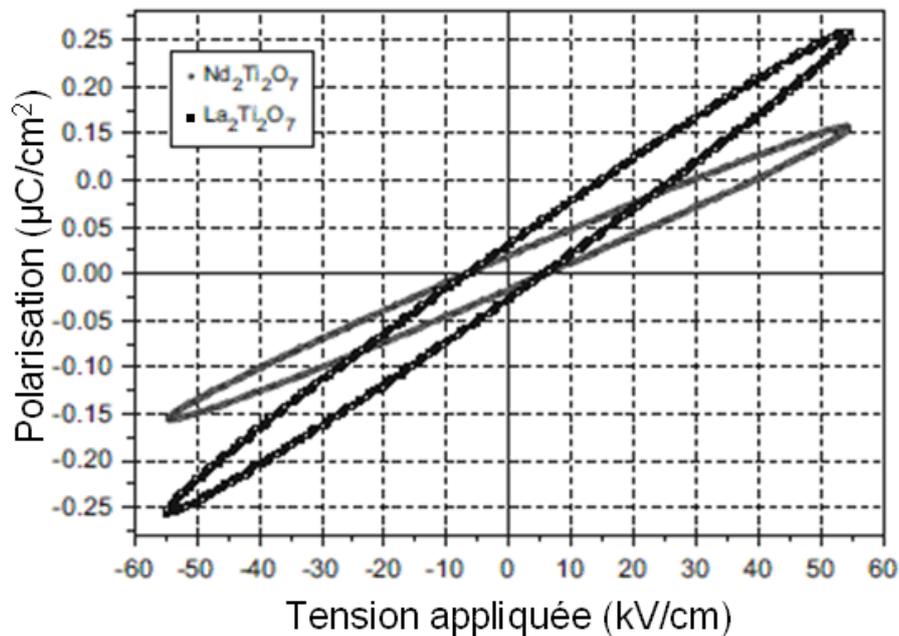


Figure 2.24 : Cycles d'hystérésis $P(E)$ mesurés sur des céramiques de $La_2Ti_2O_7$ et de $Nd_2Ti_2O_7$ refroidies sous air (le composé $LaNdTi_2O_7$ présente un cycle similaire à celui du $Nd_2Ti_2O_7$)

Nous observons que les cycles d'hystérésis obtenus présentent une linéarité et une hystérésis étroite quelque soit la composition. Le cycle du composé $LaNdTi_2O_7$ présente des caractéristiques similaires à celui obtenu pour le composé $Nd_2Ti_2O_7$, alors que celui du composé $La_2Ti_2O_7$ conduit à une pente plus grande. Le champ maximal de l'appareil (environ 10 kV/mm) ne nous a pas permis de saturer ces échantillons. Cette difficulté est également observée dans les travaux de *Sayir et al.* [[Sayir2006](#)]. Ils expliquent la difficulté d'atteindre la saturation en considérant la faible symétrie du cristal ($P2_1$) et la multi-orientation des cristallites présentes dans ces céramiques rendant une polarisation difficile. Dans notre cas, la difficulté d'atteindre la saturation est renforcée par la faible densité de nos céramiques.

Compte tenu de la faible symétrie de la maille cristalline, qui est compatible avec une déformation de la maille ferroélectrique ($P2_1$), des valeurs élevées de permittivité mesurées et de la présence d'un caractère piézoélectrique, il se pourrait que nos composés soient ferroélectriques.

En conclusion de cette partie, il est à souligner que la compréhension de l'origine des caractéristiques diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ces solutions solides reste à approfondir. Cette investigation passe par une optimisation des conditions de frittage afin d'obtenir des céramiques ayant une densité supérieure à 95% sans qu'elles ne contiennent la phase conductrice. Par exemple, l'utilisation de la technique de Frittage Flash « Spark Plasma Sintering – SPS [[Molenat2007](#)] », permettrait de chauffer rapidement un échantillon par le biais de l'application de pulses de courant de très forte intensité sous une pression uniaxiale. Cette technique permettrait ainsi de fritter les échantillons 10 à 100 fois plus rapidement que les techniques traditionnelles. Elle pourrait donc être une alternative pour obtenir des céramiques compactes.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que les solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) ont pu être synthétisées par la méthode « sol-gel ». Les analyses thermiques effectuées sur les gels et les études en température réalisées sur les poudres indiquent que la température optimale de calcination est de 1100°C. Cette température est déterminée en se basant sur un meilleur compromis cristallinité/énergie. Les études structurales réalisées par diffraction de rayons X sur les poudres montrent que lorsque $Ln = Pr$ et Nd , les solutions solides sont complètes. En revanche, lorsque $Ln = Sm$, la solution solide existe seulement pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0.8. Les paramètres de maille de ces solutions solides évoluent avec la taille des lanthanides, une diminution significative de a et b est observée lorsque la valeur x augmente dans la composition, alors que le paramètre c n'évolue que très peu. Des analyses physico-chimiques effectuées sur ces solutions solides ont permis de visualiser la taille et la forme des grains, de déterminer leur signature Raman et de vérifier leur température de Curie.

Les caractérisations électriques réalisées sur des céramiques synthétisées à 1250°C démontrent que les composés présentent de bonnes propriétés diélectriques. La présence des

titanes trivalents Ti^{3+} peut affecter ces propriétés. Le caractère piézoélectrique des composés est montré par des mesures de permittivité sous contraintes mécaniques. La présence d'un caractère ferroélectrique pourrait être possible, bien que la saturation ne soit pas atteinte. Par ailleurs, en vu de l'intégration de ces composés dans des dispositifs miniaturisés, ces oxydes doivent être élaborés sous forme de couches minces pour des systèmes applicatifs. L'objectif des chapitres suivants est donc de vérifier que ces oxydes peuvent être élaborés sous forme de couches minces et de confirmer leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques.

Chapitre III

*Synthèses et caractérisations structurales des
solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$
($Ln = Pr, Nd, Sm$) sous forme de couches minces*

Ce chapitre a pour but de présenter les résultats structuraux obtenus sur les solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) déposées en couches minces. Pour cela, il introduit d'abord le lecteur dans l'univers des couches minces en rappelant quelques définitions et méthodes de synthèse. Ensuite, il détaille la méthode de synthèse et de dépôt par voie « sol-gel » et « spin-coating » utilisées pour fabriquer les films et décrit les conditions de synthèse employées. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les films déposés sur les substrats de $SrTiO_3$ orientés (100) sont présentés (orientation cristallographique privilégiée, mosaïcité, ...). Des études microstructurales hautes résolutions réalisées par diffraction de rayons X sur un diffractomètre équipé d'un berceau d'Euler sont montrées. Dans un second temps, les études similaires menées sur les films déposés sur les substrats de $SrTiO_3$ orientés (110) sont présentées.

I. Dépôt des solutions solides en couches minces

I. 1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est un assemblage d'une fine couche de matériau déposé sur un autre matériau appelé « substrat » [Daglish2000] (cf. figure 3.1). L'épaisseur de la couche déposée est généralement inférieure à $1\mu m$, elle peut être constituée d'un ou plusieurs composés [Liu2008]. Le substrat est également constitué d'un ou plusieurs composés généralement orientés dans une direction cristallographique privilégiée. Nous pouvons citer quelques matériaux utilisés fréquemment comme substrat : le titanate de strontium $SrTiO_3$, l'aluminate de lanthane $LaAlO_3$, le gallate de néodyme $NdGaO_3$, le silicium Si (recouvert ou non d'une couche de SiO_2) ou bien encore l'assemblage Pt/Ti/ SiO_2 /Si (constitué d'une couche de platine déposée sur une couche de titane préalablement déposée sur SiO_2 /Si) [Desfeux2002, Wang2004]. Le choix du substrat et de son orientation est généralement dicté par l'application désirée et l'orientation cristalline que l'on souhaite donner à la couche. Par ailleurs, la mesure des propriétés électriques de couches minces diélectriques nécessite l'utilisation de substrats conducteurs de type Pt/Ti/ SiO_2 /Si ou $SrTiO_3$ dopé niobium ($SrTiO_3-Nb$) par exemple.



Figure 3.1 : Schéma en coupe d'une couche mince

I. 2. Différentes méthodes de synthèse des couches minces

Actuellement, différentes méthodes de synthèse sont utilisées pour fabriquer des couches minces. Celles-ci peuvent être classées en trois grandes catégories [Daglish2000]:

- Les dépôts physiques en phase vapeur (*Physical Vapour Deposition* «PVD») qui regroupent les techniques d'évaporation thermique, de pulvérisation cathodique et d'ablation laser.
- Les dépôts chimiques en phase vapeur (*Chemical Vapour Deposition* «CVD») qui regroupent les techniques de «PACVD» (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) et «MOCVD» (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*).
- Les dépôts en solution chimique (*Chemical Solution Deposition* «CSD») qui regroupent les techniques de spin-coating et de dip-coating nécessitant une synthèse sol-gel au préalable.

Nous allons décrire brièvement ces techniques.

L'évaporation thermique :

La technique d'évaporation thermique consiste à chauffer dans une enceinte sous vide un matériau que l'on souhaite déposer sous forme de couche. Pour cela, il est chauffé à une température supérieure à sa fusion, de manière à ce que la pression de vapeur du matériau soit sensiblement supérieure à la pression de vapeur résiduelle dans l'enceinte. Le substrat est placé en vis-à-vis du matériau à évaporer. Les vapeurs issues du chauffage viennent alors se condenser à la surface du substrat et former la couche observée. Trois procédés distincts de chauffage existent pour évaporer le matériau, ce sont le chauffage par résistance, le chauffage par induction et le chauffage par bombardement électronique. Dans les trois cas, le matériau est placé sur un filament chauffant, dans une nacelle ou dans un creuset refroidi ou non par un système à eau. La [figure 3.2](#) montre le schéma d'une enceinte d'évaporation thermique au chauffage par résistance.

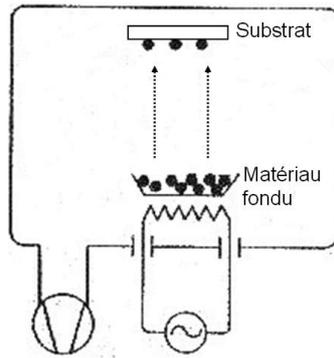


Figure 3.2 : Schéma d'une enceinte d'évaporation thermique au chauffage par résistance

La pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est une technique dans laquelle une cible (matériau dense de départ) est bombardée par un flux de particules énergétiques qui sont en général des ions de haute énergie. Ce bombardement conduit à l'éjection d'atomes, de groupement d'atomes ou bien encore d'ions à la surface de la cible qui viennent se déposer sur un substrat placé en vis-à-vis.

Techniquement, une enceinte à vide constituée de deux électrodes planes parallèles distantes de quelques centimètres est requise. L'une des électrodes joue le rôle de cible et l'autre celui du substrat. L'électrode cible est reliée au pôle négatif d'un générateur haute tension, alors que l'électrode substrat est reliée à la masse. Un gaz (généralement de l'argon) est introduit dans l'enceinte sous faible pression (environ 0.1 mbar). Une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts est appliquée entre les deux électrodes, ce qui conduit à la formation d'un plasma constitué d'ions et d'électrons dans le gaz ($\text{Ar}^+ + e^-$ dans le cas de l'argon). Les ions sont alors accélérés et viennent bombarder la cible, ce qui provoque l'éjection de particules à la surface de la cible. Celles-ci se déposent alors sur le substrat et forment le film observé. La pulvérisation des matériaux conducteurs est généralement réalisée à partir de tensions continues, alors que des tensions alternatives sont généralement utilisées pour évaporer les matériaux isolants. La [figure 3.3](#) montre un schéma d'une enceinte de pulvérisation cathodique.

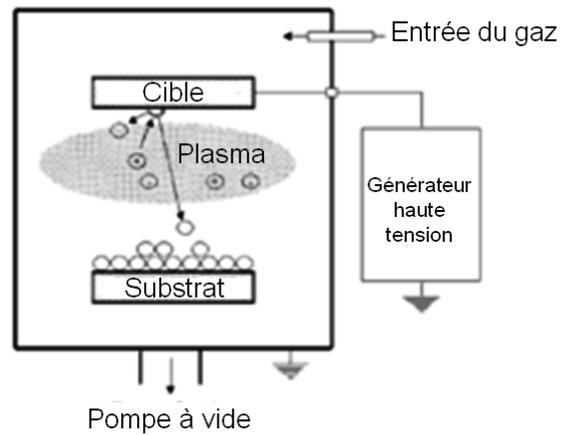


Figure 3.3 : Schéma d'une enceinte de pulvérisation cathodique

L'ablation laser :

Le principe de cette technique consiste à bombarder une cible dense constituée du matériau de départ par un faisceau laser pulsé de haute énergie. Les particules éjectées de la cible viennent alors se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis et forment le film observé.

Techniquement, la cible est placée dans une enceinte sous vide. Le substrat est placé sur un porte-substrat qui peut être chauffant et placé à quelques centimètres de la cible. Le faisceau laser pulsé est alors dirigé sur la cible qu'il bombarde de façon à l'évaporer en surface. Il se forme alors un plasma dans lequel se retrouvent diverses particules (atomes, groupement d'atomes, ions, ...) éjectées de la cible, qui viennent se déposer sur le substrat. Les particules se combinent alors sur le substrat pour former le composé observé. Les dépôts peuvent être réalisés sous vide ou sous atmosphère gazeuse (O_2 , N_2 , ...). Les paramètres utilisés tels que la longueur d'onde du laser, la puissance du laser, le temps de comptage du laser, la température du porte-substrat, la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte pendant et après le dépôt, jouent des rôles cruciaux sur la nature et la qualité des couches formées. La [figure 3.4](#) illustre un schéma d'un bâti d'ablation laser.

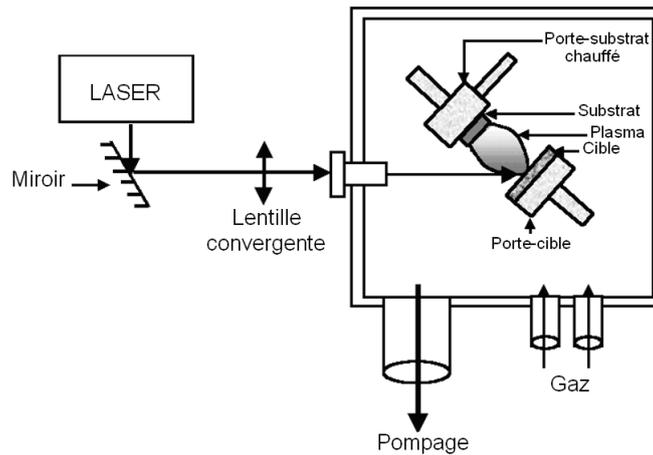


Figure 3.4 : Schéma d'un bâti d'ablation laser

Les techniques en phase vapeur chimique – la MOCVD et la PACVD :

Les techniques en phase vapeur permettent de réaliser des couches minces à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques. A la différence des dépôts par « PVD », ces techniques consistent à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer avec la surface du substrat. Le substrat est généralement chauffé de façon à favoriser la réaction chimique qui aura lieu à sa surface. Dans le cas particulier de la MOCVD, il s'agit de véhiculer un jet gazeux de précurseurs organométalliques sur un substrat chaud sur lequel la réaction aura lieu afin de former la couche mince souhaitée. Les éléments non désirés présents sur la couche pourront être supprimés via des réactions chimiques menées en injectant un autre ou plusieurs réactifs gazeux. Dans le cas de la PACVD, l'application d'un plasma à la surface de l'échantillon permet de favoriser la réaction chimique.

La [figure 3.5](#) montre les différentes étapes d'une réaction chimique lors d'un dépôt via la technique de MOCVD [[Haure2003](#)].

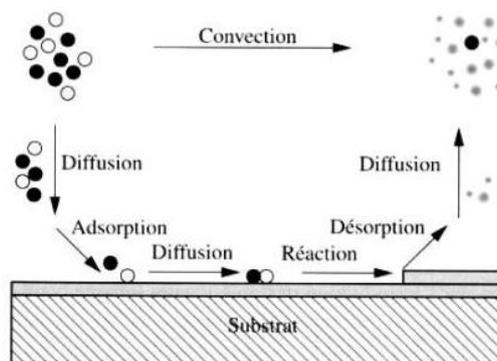


Figure 3.5 : Différentes étapes réalisées au cours d'une réaction chimique lors d'un dépôt par MOCVD [[Haure2003](#)]

Les dépôts par solution chimique – le spin-coating et le dip-coating :

Les fabrications de couches minces via les techniques de spin-coating et de dip-coating sont moins coûteuses et plus faciles à mettre en œuvre par rapport aux techniques précédemment citées. Elles sont également appelées « techniques sol-gel », car la pratique de ces techniques nécessite la synthèse préalable d'un gel. La différence entre le spin-coating et le dip-coating réside dans la façon d'élaborer les couches minces.

Dans le cas de la technique du spin-coating, le gel est déposé à la surface d'un substrat préalablement introduit dans la machine de spin-coating. Celle-ci est constituée d'une plaque tournante de forme circulaire sur laquelle le substrat est fixé. L'ensemble subit une rotation dont la vitesse est généralement comprise entre 1500 et 6000 t.p.m. (tours par minute). Ceci permet d'obtenir un film dont la surface est plane et également d'évaporer une partie du solvant présent initialement dans le gel. L'ensemble est ensuite séché à basse température afin d'évaporer le solvant et les composés organiques présents dans le gel. Cette opération de dépôt par spin-coating peut être répétée plusieurs fois si on souhaite augmenter l'épaisseur du film obtenu. Elle peut également être répétée plusieurs fois afin d'obtenir une hétérostructure; pour cela, des gels de compositions différentes sont utilisés. Enfin, l'ensemble est introduit dans un four et chauffé à une température permettant l'élimination totale des résidus organiques restant et la formation du composé recherché. La [figure 3.6](#) illustre les différentes étapes lors de la synthèse d'une couche mince par la technique de spin-coating.

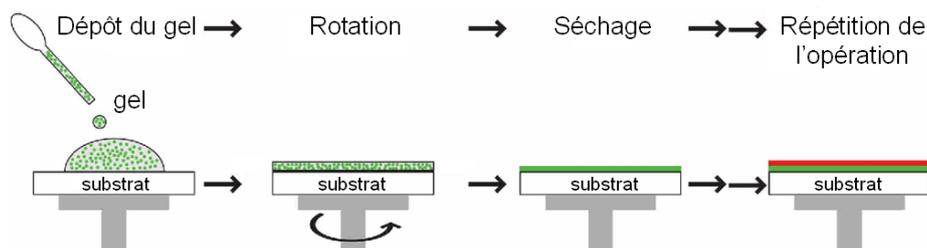


Figure 3.6 : Différentes étapes lors de la synthèse d'une couche mince par la technique de spin-coating

Dans le cas de la technique de dip-coating, le substrat est immergé dans le gel, puis retiré avec une vitesse de retrait et une température contrôlées. Le solvant présent sur les deux surfaces du substrat est alors évaporé à l'air ou dans un four à basse température. L'étape suivante consiste à calciner le film en l'introduisant dans un four à haute température afin

d'obtenir le composé désiré. L'épaisseur du film obtenu dépend de la vitesse de retrait, de la viscosité du gel initial, de la nature du gel et des conditions de température adoptées. La [figure 3.7](#) illustre les différentes étapes mises en jeu lors de la synthèse d'une couche mince par la technique de dip-coating.

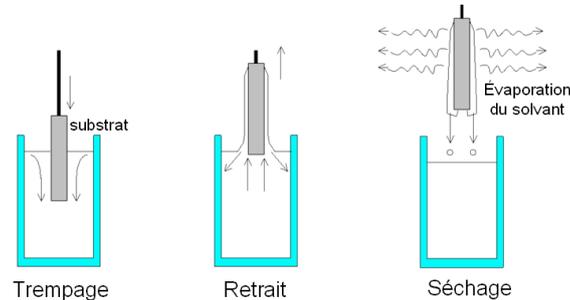


Figure 3.7 : Différentes étapes lors de la synthèse d'une couche mince par la technique de dip-coating

I. 3. Synthèse des solutions solides sous forme de couches minces par spin-coating

Les couches minces de nos études ont été élaborées par la technique de spin-coating. Les gels utilisés sont ceux que nous avons décrits dans le chapitre précédent pour obtenir les poudres. Ceux-ci sont dilués pour que la concentration en titane ou en lanthanide soit égale à 0.1 mol/L. Différents substrats commerciaux ont été utilisés au cours de nos études. Les principaux d'entre eux sont des « wafers » de silicium orientés (100), des substrats de titanate de strontium SrTiO_3 orientés suivant les plans (100) ou (110) et des substrats conducteurs de titanate de strontium dopés au niobium $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ et orientés (100) ou (110). Ces derniers ont été utilisés pour pouvoir réaliser les mesures électriques par la suite.

Avant le dépôt, les substrats sont préalablement nettoyés afin d'obtenir une surface propre exempte d'impuretés (poussières, graisses, ...). La procédure suivie pour nettoyer les substrats de SrTiO_3 et de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ est la suivante :

Dans un premier temps, ils sont introduits dans un bécher contenant de l'acétone et placés dans une cuve à ultrasons pendant 15 minutes. Dans un second temps, ils sont placés dans un bécher contenant de l'éthanol puis introduits à nouveau dans une cuve à ultrasons pendant 15 minutes. Enfin, ils sont rincés à l'eau distillée puis séchés.

Pour nettoyer les substrats de silicium, nous suivons tout d'abord la même procédure que celle que nous avons décrite précédemment pour les substrats de SrTiO_3 et de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$. Ensuite,

les substrats sont introduits dans une solution formée de 70% d'acide sulfurique H_2SO_4 et 30% d'eau oxygéné H_2O_2 pendant 10 minutes. A l'issue de cette étape, nous les plaçons dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF à 10% pendant 5 minutes. Enfin, les substrats sont rincés à l'eau distillée. Ces deux étapes de nettoyage à l'acide ont pour but d'enlever la couche d'oxyde de silicium native SiO_2 formée à la surface du substrat [Sandstrom2003]. A l'issue de ces nettoyages, les substrats sont aussitôt introduits dans l'appareil de spin-coating et le dépôt est réalisé afin d'éviter l'oxydation de la surface du silicium.

Pour réaliser les dépôts, les gels sont tout d'abord déposés à la surface des substrats à l'aide d'une micropipette en verre. L'ensemble obtenu (substrat - gel déposé) subit alors une vitesse de rotation de 3000 t.p.m pendant 1 minute, la vitesse d'accélération étant de 5 t.p.s (tours par secondes). Les films sont ensuite séchés dans un four à une température de $250^\circ C$ pendant 10 minutes. Nous pouvons alors, soit répéter l'opération plusieurs fois pour obtenir des couches plus épaisses, soit introduire directement les films dans un four pour le recuit final. L'épaisseur des couches dépend du nombre de répétition de l'opération du dépôt. La température de recuit final varie de $800^\circ C$ à $1100^\circ C$, le choix de cette gamme de température est basé sur les résultats obtenus sur l'étude de la cristallinité en fonction des températures de synthèses des solutions solides à l'état massif (cf. chapitre II). La vitesse de montée et de descente en température est de $300^\circ C/heure$ et la durée du palier de recuit final est de 1h. Une étude de l'optimisation de la température de recuit final et des paramètres de synthèse des couches sera présentée dans le paragraphe suivant.

II. Optimisation des conditions de synthèse des films de $La_2Ti_2O_7$ et de $Nd_2Ti_2O_7$

II. 1. Dépôts sur des substrats de silicium

En raison du coût peu élevé des substrats de silicium, nos premiers travaux se sont focalisés sur l'étude des conditions de synthèse des oxydes $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ sur ce type de substrats orientés (100).

Le silicium métallique cristallise dans un système cubique, de groupe d'espace Fd-3m, et de paramètre de maille $a = 5.4298(1) \text{ \AA}$ (fiche JCPDS n° 77-2110). A notre connaissance, trois études concernant la synthèse de couches minces de $La_2Ti_2O_7$ sur des substrats de silicium à

des températures variant de 700°C à 1000°C ont été réalisées [[Prasadarao1992b](#), [Sandstrom2003](#), [Todorovsky2007](#)]. La technique de synthèse utilisée pour ces études est le spin-coating, le gel utilisé étant de composition différente du notre (procédure de synthèse, nature des solvants, nature des précurseurs). Les films obtenus présentent des orientations préférentielles dans deux des trois études [[Prasadarao1992b](#), [Sandstrom2003](#)]. Ces deux études montrent en outre que l'orientation cristallographique des couches minces synthétisées via la technique sol-gel dépend très fortement de la nature du gel. Par ailleurs, une étude annexe indique que le caractère plus ou moins polaire du solvant et la température de synthèse jouent des rôles essentiels dans l'orientation des films obtenus [[He2009](#)].

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés au rôle joué par la température de recuit sur la nature des films synthétisés. Pour cela, les gels précurseurs de ces deux oxydes ont été déposés, puis recuits à une température variant entre 800°C à 1100°C. Les films obtenus ont été analysés par un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) équipé d'un goniomètre θ - θ et d'un détecteur à dispersion d'énergie. La longueur d'onde de la source utilisée est égale à 1.5418 Å ($K\alpha_{1-Cu}$), le domaine angulaire mesuré étant de 10° à 60°, le pas de 0.02° et la durée de comptage de 8 secondes par pas.

La [figure 3.8](#) montre les diffractogrammes obtenus sur les couches minces de $La_2Ti_2O_7$. Pour des températures allant de 800°C à 950°C, les diffractogrammes indiquent l'existence de l'oxyde désiré uniquement. Aucun phénomène d'orientation préférentielle ne semble mis en évidence. L'intensité des raies de diffraction augmente avec la température, confirmant la meilleure cristallisation à 950°C. A partir de 1000°C, une raie attribuée à l'oxyde $La_2Ti_2SiO_9$ apparaît sur le diffractogramme [[Pivak2007](#)]. L'intensité de cette raie croît avec la température de 1000°C à 1100°C, alors que les raies attribuées au composé $La_2Ti_2O_7$ diminuent. Cette phase secondaire s'explique en considérant une réaction entre la couche et le substrat à partir de 1000°C.

Les diffractogrammes des couches minces de $Nd_2Ti_2O_7$ synthétisées de 800°C à 1100°C sur les substrats de silicium Si(100) sont montrés sur la [figure 3.9](#). Nous pouvons observer que les couches minces de $Nd_2Ti_2O_7$ ne semblent pas présenter d'orientation préférentielle et se forment à partir de 800°C. A cette température, les films sont très mal cristallisés et les intensités sont très faibles. Les intensités des raies de diffraction du composé $Nd_2Ti_2O_7$ augmentent de 800°C à 1100°C. A 1100°C, nous observons l'apparition d'une raie

de diffraction attribuée à l'oxyde SiO_2 . Ceci suggère que le substrat Si est oxydé à cette température et qu'une couche de SiO_2 apparaît à l'interface Si/film. Contrairement au cas des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_9$ n'est pas observé (jusqu'à 1100°C dans notre étude).

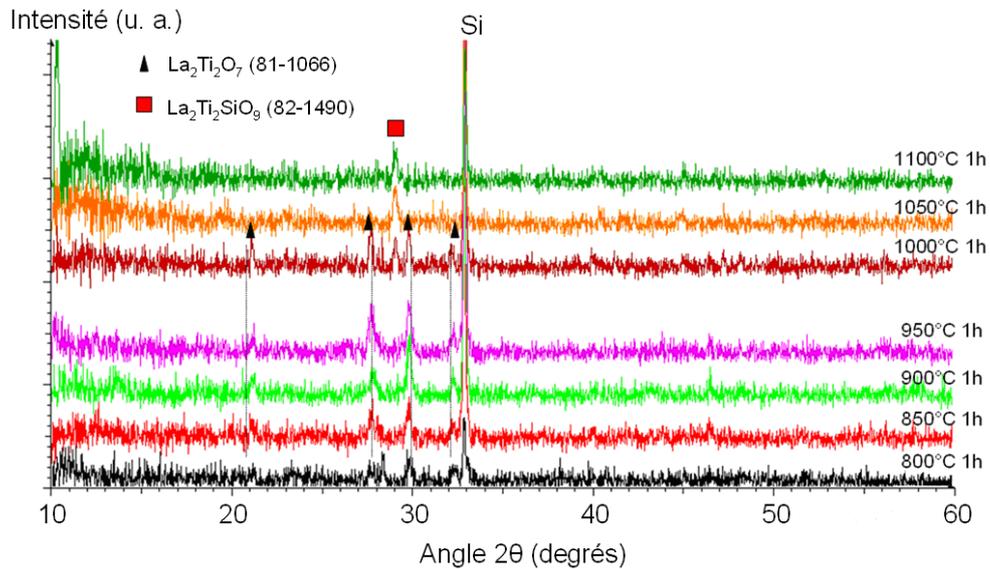


Figure 3.8 : Diffractogrammes des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur des substrats de silicium orientés (100) à des températures comprises entre 800°C et 1100°C

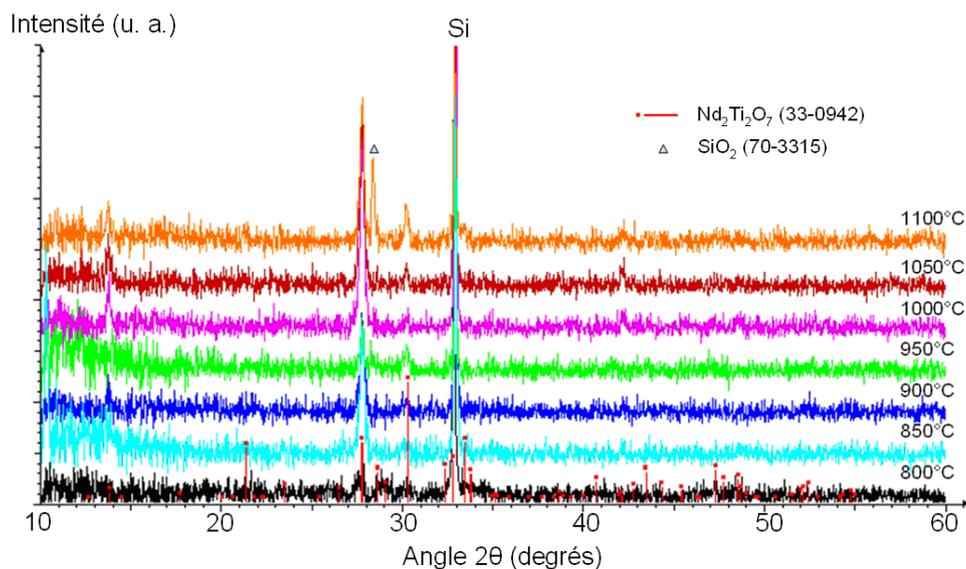


Figure 3.9 : Diffractogrammes des couches minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur des substrats de silicium orientés (100) à des températures comprises entre 800°C et 1100°C

Les études de température de synthèse des composés sur substrat de silicium montrent que les températures optimales de recuit final pour les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont respectivement de 950°C et 1050°C . Dans ces conditions, les films ne présentent pas d'orientation préférentielle. Les substrats de silicium ne sont pas conducteurs. Or, pour des mesures électriques de nos couches minces, un substrat conducteur ou recouvert d'une électrode métallique est indispensable. Pour satisfaire cette condition, nous avons opté pour des substrats conducteurs de titanate de strontium dopés au niobium ($\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$) avec un pourcentage atomique de 1.4%, car aucune étude de nos composés déposés sur ce substrat n'est répertoriée dans la littérature (cf. [chapitre I](#)). Cependant, en raison du coût très élevé de ces substrats, les études d'optimisation des conditions de synthèse des films ont été réalisées sur des substrats de titanate de strontium SrTiO_3 non dopés, les propriétés structurales des films déposés sur SrTiO_3 avec ou sans Nb n'étant pas modifiées. Ces études sont présentées dans le paragraphe suivant.

II. 2. Dépôts sur des substrats de titanate de strontium

II. 2. 1. Structure du titanate de strontium SrTiO_3

Le titanate de strontium SrTiO_3 est un composé qui cristallise dans un système cubique de structure pérovskite, de groupe d'espace Pm-3m et de paramètre de maille $a = 3.9034(5) \text{ \AA}$ [[Rajagopal1962](#)]. Ce composé peut être décrit comme un réseau tridimensionnel formé par des enchainements d'octaèdres TiO_6 liés par les sommets dans les trois directions de l'espace. Les substrats de titanate de strontium utilisés pour le dépôt de nos films se présentent sous forme de monocristaux et sont orientés (100) ou (110). L'enchainement des mailles de SrTiO_3 en projection sur les plans (100) et (110) est montré sur la [figure 3.10](#). Nous pouvons remarquer que dans le cas des substrats de SrTiO_3 orientés (100), les distances entre les octaèdres TiO_6 sont de $3.9034(5) \text{ \AA}$ suivant les deux directions du plan ([001] et [010]). Dans le cas des substrats de SrTiO_3 orientés (110), ces distances sont également de $3.9034(5) \text{ \AA}$ suivant la direction [001], et de $5.5202(7) \text{ \AA}$ suivant la direction [1-10], ce qui correspond à $a \cdot \sqrt{2}$.

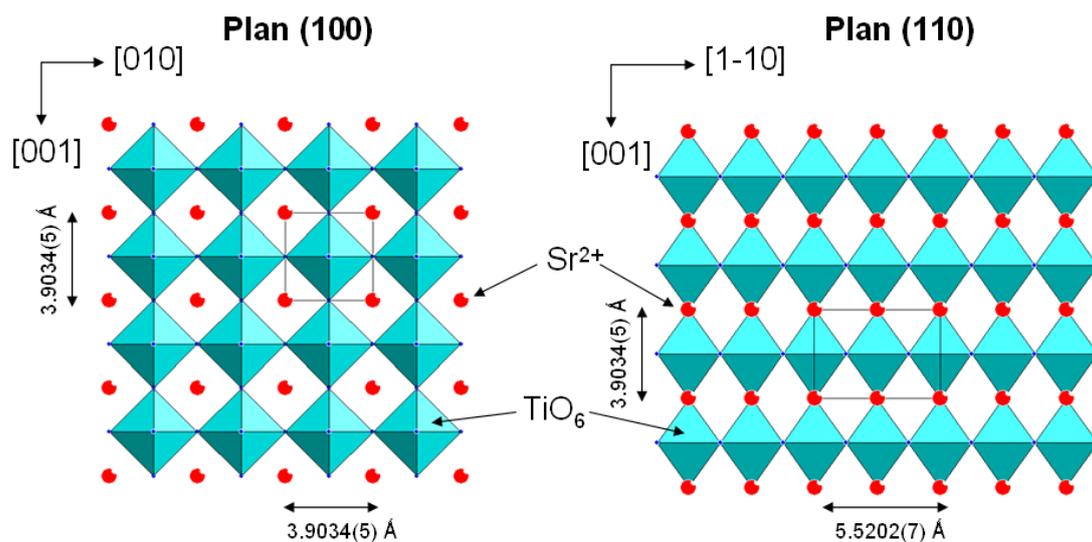


Figure 3.10 : Enchainement des mailles de SrTiO₃ en projection sur les plans (100) et (110) [Abramov1995]

Le plan cristallographique choisi pour le dépôt des films sera un paramètre particulièrement important pour justifier les qualités de dépôts et les propriétés structurales des films étudiés.

II. 2. 2. Optimisation de la température de recuit des films déposés sur des substrats de SrTiO₃ orientés (100)

II. 2. 2. 1. Cristallinité des films

L'étude a été menée sur des films pour lesquels 1 dépôt a été réalisé. Les films sont recuits à des températures variant de 800°C à 1100°C. Les propriétés structurales des couches minces sont analysées en diffraction de rayons X au moyen d'un diffractomètre D8 Bruker AXS. Ce diffractomètre n'est pas optimisé pour l'étude de couches minces. En effet, celui-ci n'est pas équipé d'un monochromateur, ni d'un berceau d'Euler permettant une orientation très précise et dans toutes les directions de l'espace, et n'est pas équipé non plus d'un atténuateur automatique permettant de protéger le détecteur. Le filtre équipé sur le diffractomètre ne lui permet pas d'éliminer efficacement les raies $K_{\alpha 2}$ et K_{β} . Néanmoins, il permet d'acquérir des diffractogrammes permettant d'apporter quelques informations structurales utiles sur nos couches minces.

La principale difficulté réside dans un premier temps dans le positionnement des couches par rapport au faisceau de rayons X. En effet, une légère désorientation du substrat peut entraîner un léger décalage des diffractogrammes ainsi qu'une diminution très nette des

valeurs des intensités des raies, constatée principalement au niveau des raies très fines du substrat. Les échantillons sont donc positionnés précisément sur la raie du substrat avant d'enregistrer un diffractogramme complet. Afin de ne pas éblouir et saturer le détecteur de l'appareil, l'intensité appliquée au filament du diffractomètre est minimisée et un diffractogramme de rayons X est enregistré sur une plage de quelques degrés couvrant les raies (100) ou (200) du substrat (dans le cas des substrats de SrTiO₃ orientés (100)).

En considérant que nous nous positionnons par rapport à la raie (100), la valeur de l'angle de diffraction 2θ de la raie (100) indiquée sur la fiche JCPDS 35-0734 (SrTiO₃ : $2\theta_{(100)} = 22.783^\circ$) permet de repérer rapidement la plage d'angle (couvrant la raie (100)) à enregistrer. Ensuite, une « rocking curve » (RC) (cf. II.2.2.2.1) (qui est fonction de l'angle ω) est enregistrée en fixant l'angle 2θ sur la valeur de la raie (100) précédemment mesurée. La valeur de ω mesurée doit être égale à celle de $2\theta_{\text{fixé}}/2$ (dans le cas où le film n'est pas désorienté). Si tel n'est pas le cas, la différence entre ces valeurs permet alors d'ajuster la désorientation du film en modifiant la position de la source (mode « unlocked couple »). Cette modification permet de positionner correctement la couche par rapport au faisceau de rayons X. Lors de l'enregistrement complet du diffractogramme, l'intensité du faisceau de rayons X est augmentée (40 kV, 40 mA) afin de visualiser correctement les raies provenant du film. Toutefois, afin d'éviter d'éblouir et de saturer le détecteur de l'appareil, nous avons enregistré les diffractogrammes sans les zones angulaires contenant les raies du substrat.

La [figure 3.11](#) montre les diffractogrammes obtenus sur des couches minces de La₂Ti₂O₇ et de Nd₂Ti₂O₇ synthétisées sur des substrats de SrTiO₃(100) à une température de recuit variant entre 800°C à 1100°C.

Les couches minces synthétisées sur les substrats de SrTiO₃(100) présentent des orientations préférentielles. Ces orientations sont observées pour les films de La₂Ti₂O₇ et de Nd₂Ti₂O₇ dans toute la gamme de température considérée. Pour les deux compositions, les films sont orientés préférentiellement suivant le plan (012). Nous constatons également que la largeur à mi-hauteur des raies (012) diminue globalement avec la température (cf. [tableau 3.1](#)). Ceci indique que la cristallinité des films augmente avec la température. Toutefois, nous constatons qu'à partir de 950°C, la largeur à mi-hauteur évolue peu (cas des films de La₂Ti₂O₇), voire augmente avant de rediminuer (cas des films de Nd₂Ti₂O₇).

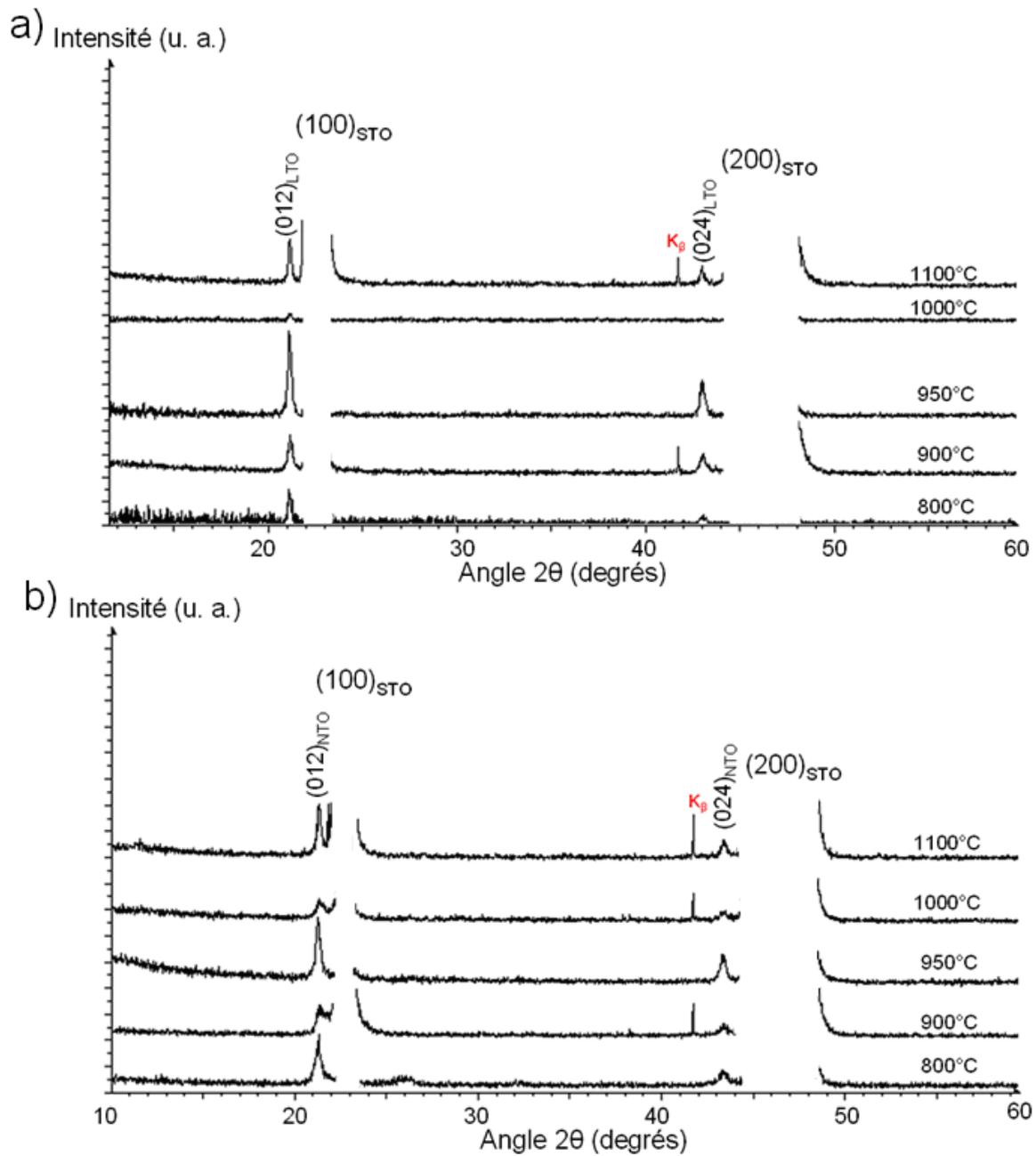


Figure 3.11 : Diffractogrammes des couches minces a) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et b) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées à des températures variant de 800°C à 1100°C sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100)

Température de recuit final (°C)	SrTiO ₃ (100)	
	FHWM (°) (012) _{LTO}	FHWM (°) (012) _{NTO}
800	0,32	0,37
900	0,28	0,38
950	0,20	0,26
1000	0,19	0,30
1100	0,15	0,21

Tableau 3.1 : Largeur à mi-hauteur (FHWM « full width at half maximum ») des raies (012) des couches minces de La₂Ti₂O₇ et Nd₂Ti₂O₇ synthétisées entre 800°C et 1100°C sur des substrats de SrTiO₃(100)

II. 2. 2. 2. Mosaïcité des films

II. 2. 2. 2. 1. Principe

La mosaïcité d'un cristal définit la désorientation relative entre ses domaines cristallins. En effet, les cristaux ne sont pas constitués de plans cristallins parfaits, ils comportent des domaines qui sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Cette désorientation s'étend généralement sur quelques dizaines de mailles [Guinebretière2006]. La figure 3.12 illustre les désorientations des domaines cristallins d'un cristal (la mosaïcité).

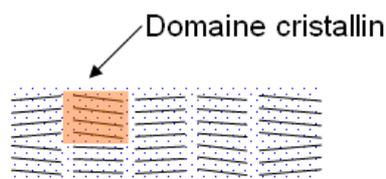


Figure 3.12 : Illustration de la mosaïcité d'un cristal réel

L'évaluation de la mosaïcité d'un échantillon peut se faire par diffraction des rayons X, en faisant ce qui est couramment appelée une « rocking curve ». Il s'agit d'une mesure de diffraction de l'échantillon en fonction de l'angle ω (°) à angle 2θ fixe. Techniquement, la réalisation d'une rocking curve (RC) à un angle 2θ recherché nécessite un enregistrement préalable d'un diffractogramme $\theta/2\theta$ classique. Cet enregistrement permet de déterminer l'angle de diffraction de la famille de plan étudié. La valeur de l'angle 2θ correspondant au plan étudié fixée, l'enregistrement en fonction de l'angle ω peut alors s'effectuer. La largeur à mi-hauteur de la RC obtenue est associée à la distribution angulaire de désalignement entre les domaines cristallins dans l'échantillon. Plus la valeur de la largeur à mi-hauteur est faible,

plus les domaines cristallins sont bien alignés entre eux. Inversement, plus la valeur de la largeur à mi-hauteur est élevée, plus les domaines cristallins sont désalignés entre eux. La [figure 3.13](#) illustre l'exemple d'une rocking curve.

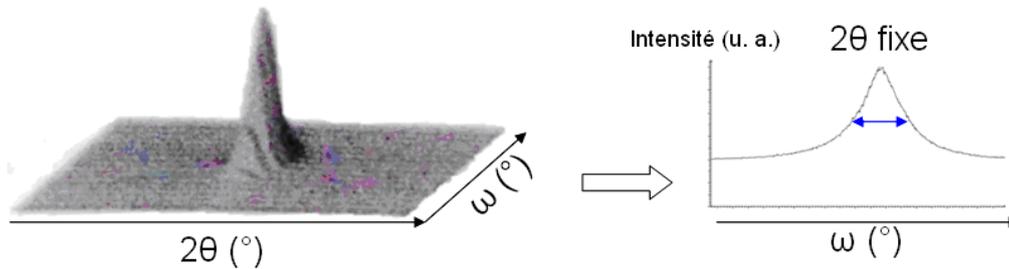


Figure 3.13 : Exemple d'une rocking curve [\[Guinebretière2006\]](#)

II. 2. 2. 2. Résultats

Des rocking curves (RC) ont été enregistrées sur les couches minces déposées sur les substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$ en utilisant le diffractomètre D8. L'angle 2θ fixe est celui qui correspond à la diffraction de la famille de plans (012). Le domaine angulaire de ω enregistré varie de $(\theta - 5^\circ)$ à $(\theta + 5^\circ)$. Les RC obtenues présentent deux types d'allure qui dépendent de la position du substrat dans le plan du film par rapport à la source de rayons X et ceci quelque soit la température de synthèse. Ils sont présentés sur la [figure 3.14](#).

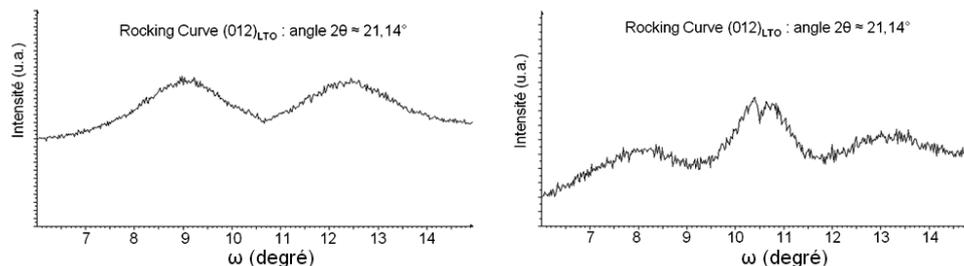


Figure 3.14 : Rocking curves typiques obtenues sur le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les RC font en effet apparaître deux ou trois sortes de populations des domaines cristallins que nous attribuons à la texturation des films (c'est-à-dire qu'elles sont orientées dans le plan). Afin de vérifier ceci, nous avons enregistré les rocking curves en faisant varier l'angle Φ (phi) de 0° à 360° , par pas de 5° ou 10° , en considérant le plan (012) du film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La [figure 3.15](#) montre les RC obtenues en fonction de l'angle Φ du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

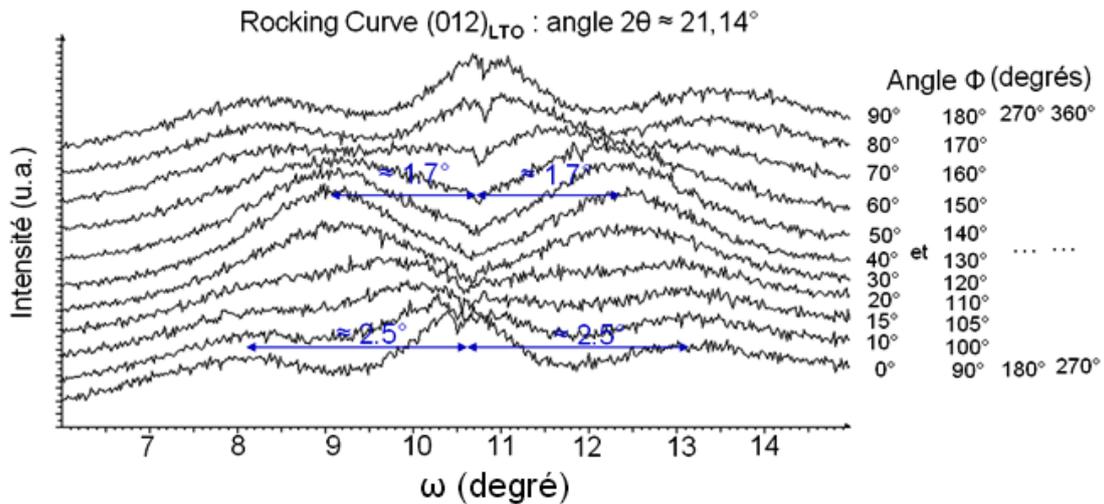


Figure 3.15 : Rocking-curves obtenues sur le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en faisant varier l'angle Φ de 0° à 360°

Tout d'abord, nous constatons que l'allure de la rocking curve évolue avec l'angle Φ par période de 90° . L'angle $\Phi = 0^\circ$ est fixé lorsque la RC présente trois raies. A cette valeur de Φ , deux raies « satellites », chacune distante de 2.5° de part et d'autre d'une raie centrale plus intense apparaissent. Lorsque Φ augmente de 0° à 45° , les deux raies satellites convergent progressivement vers la raie centrale. Leur intensité augmente progressivement alors que celle de la raie centrale tend à diminuer. A $\Phi = 45^\circ$, la RC ne montre plus que les deux raies « satellites » distantes de 1.7° de la position centrale. La raie centrale a alors disparu. Lorsque Φ augmente de 45° à 90° , les deux raies « satellites » s'éloignent de la position centrale et leur intensité diminue. La raie centrale apparaît à nouveau, son intensité augmente avec l'angle Φ . Ce scénario se reproduit périodiquement tous les 90° .

L'obtention de telles RC, qui évoluent périodiquement avec l'angle Φ , suggère que les films présentent 4 sortes de populations de domaines cristallins, comme cela est illustré sur la [figure 3.16](#). Ainsi, lorsque l'angle Φ est égal à 0° , les deux raies observées sur la RC correspondent respectivement à la diffraction résultant de l'addition des populations (1+3) et (2+4). Lorsque l'angle Φ est égale à 45° , les trois raies de la RC correspondent respectivement à la diffraction des populations 1, (2+3) et 4. L'addition des deux populations (2+3) explique une intensité plus élevée de la raie centrale par rapport aux deux raies « satellites ». Enfin, pour l'angle Φ égal à 90° , les deux raies de la RC correspondent alors respectivement à l'addition des populations (1+2) et (3+4). Ce cycle se répète ainsi tous les 90° .

Ce résultat confirme que les couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3(100)$ sont texturées. L'existence de ces différentes populations des domaines cristallins peut être dû à un maillage systématique des cristaux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (cf. chapitre 1, II.2.1). En effet, l'élément de macle étant un miroir perpendiculaire à la direction de l'axe c^* , les plans (012) sont donc affectés par celui-ci [Schmalle1993].

Le même phénomène est observé pour les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$. Seuls les angles entre les raies et leurs intensités varient. Nous observons alors une légère diminution des intensités et une augmentation de la valeur des angles, qui est d'environ 4.0° lorsque deux raies sont observées et d'environ 5.9° pour l'observation de trois raies.

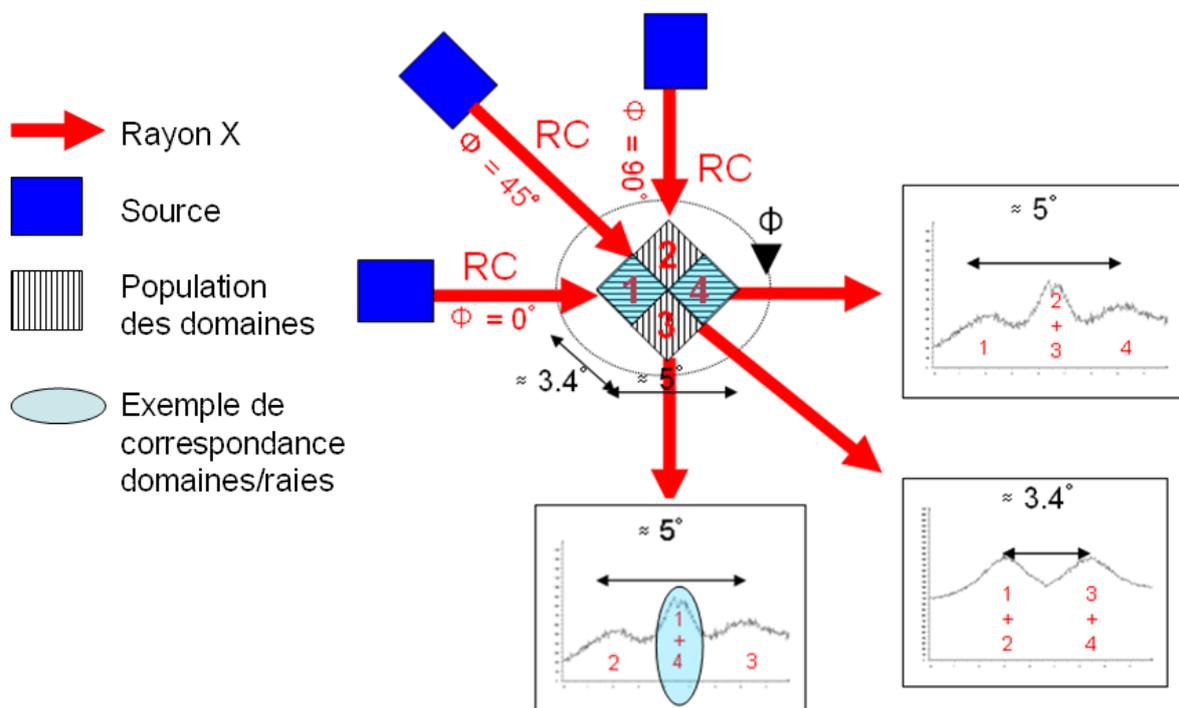


Figure 3.16 : Schéma permettant d'expliquer les RC obtenues lorsque l'angle Φ varie de 0° à 360° par période de 90°

II. 2. 2. 3. Adaptation des composés à structure pérovskite en feuillet sur les substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$

Etant donné que tous les composés stabilisés en couches minces présentent une structure pérovskite en feuillet, nous avons cherché à comprendre comment ces composés s'adaptent d'un point de vue structural dans le plan du substrat.

Comme nous l'avons vu précédemment, les plans (012) des films sont parallèles au plan de surface (100) du substrat. La [figure 3.17](#) illustre l'adaptation du plan (012) du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le plan (100) du substrat SrTiO_3 .

Cette figure montre que les plans des deux composés (film et substrat) se superposent via les octaèdres TiO_6 . Les distances entre les octaèdres TiO_6 suivant les directions [001] du substrat et [100] de la couche, qui sont respectivement de $\approx 3.90 \text{ \AA}$ et de $\approx 3.87\text{-}3.94 \text{ \AA}$, s'accordent sans difficulté. Par contre, suivant les directions [010] du substrat et [01-2] de la couche, les liaisons entre les octaèdres TiO_6 peuvent présenter des contraintes en raison des écarts de distances entre ces derniers. Ces distances sont respectivement de $\approx 3.90 \text{ \AA}$ et de $\approx 3.69\text{-}4.15 \text{ \AA}$. En plus de ces écarts, les chaînes formées d'octaèdres TiO_6 de la couche sont discontinues suivant la direction [01-2]. En effet, les feuillets des composés à structure pérovskite lamellaires sont constitués par des chaînes formées de quatre octaèdres TiO_6 suivant l'axe c . L'adaptation de ce plan (012) à celui du substrat peut donc présenter des défauts d'empilement en raison de l'accommodement des octaèdres TiO_6 discontinus (suivant l'axe c) des feuillets sur ceux du substrat.

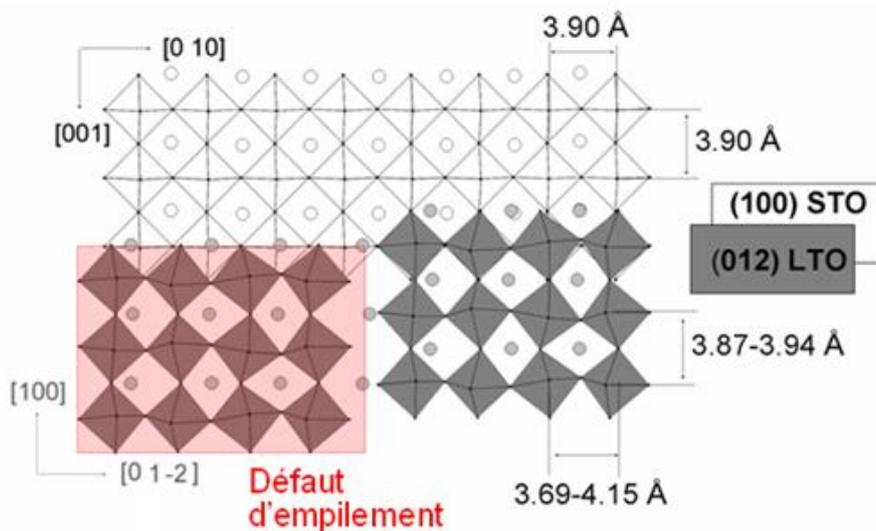


Figure 3.17 : Adaptation du plan (012) du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le plan (100) du substrat SrTiO_3

II. 2. 3. Optimisation de la température de recuit des films déposés sur des substrats de SrTiO₃ orientés (110)

II. 2. 3. 1. Cristallinité des films

A l'instar des travaux menés sur les films déposés sur des substrats de SrTiO₃ orientés (100), les propriétés structurales des films déposés sur des substrats de SrTiO₃ orientés (110) ont été déterminées. Les diffractogrammes sont enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment, la raie du substrat choisie est celle correspondant au plan (110). Les diffractogrammes des couches minces des composés La₂Ti₂O₇ et Nd₂Ti₂O₇ synthétisées sur des substrats de SrTiO₃(110) sont présentées sur la [figure 3.18](#).

Les diffractogrammes de DRX enregistrés en mode $\theta/2\theta$ révèlent également que les couches minces de La₂Ti₂O₇ et de Nd₂Ti₂O₇ sont orientées de façon préférentielle sur les substrats de SrTiO₃ orientés (110). L'orientation (001) des films est révélée pour tous les films de La₂Ti₂O₇ recuits entre 800°C et 1100°C. Cette orientation n'est mise en évidence qu'à partir de 900°C pour les films de Nd₂Ti₂O₇. Pour les films de Nd₂Ti₂O₇ synthétisés à 800°C, les raies de diffraction sont décalées par rapport aux raies obtenues pour les films synthétisés à plus haute température. Ce décalage est d'environ $2\theta = 1.1^\circ$ pour la raie (004) ($2\theta \approx 26.6^\circ$ pour le film élaboré à 800°C et $2\theta \approx 27.7^\circ$ pour les films élaborés à plus haute température). Cette différence entre les valeurs d'angle de diffraction mesurées pourrait s'expliquer par un allongement de la maille suivant la direction c, celle-ci peut être liée à un déficit en oxygène par exemple, ou alors, par la stabilisation d'un nouveau composé. Ce point sera discuté ultérieurement, dans la partie [II.2.2.4](#).

Pour les couches minces obtenues entre 900°C à 1100°C, nous pouvons observer que la largeur à mi-hauteur des raies (004) diminue avec la température, hormis pour la couche du composé Nd₂Ti₂O₇ synthétisé à 1100°C (cf. [tableau 3.2](#)). L'augmentation légère de la largeur à mi-hauteur de la raie (004) du film élaboré à 1100°C est associée à l'apparition d'un « pied de pic ». Ceci peut s'expliquer par la formation d'un autre composé à cette température.

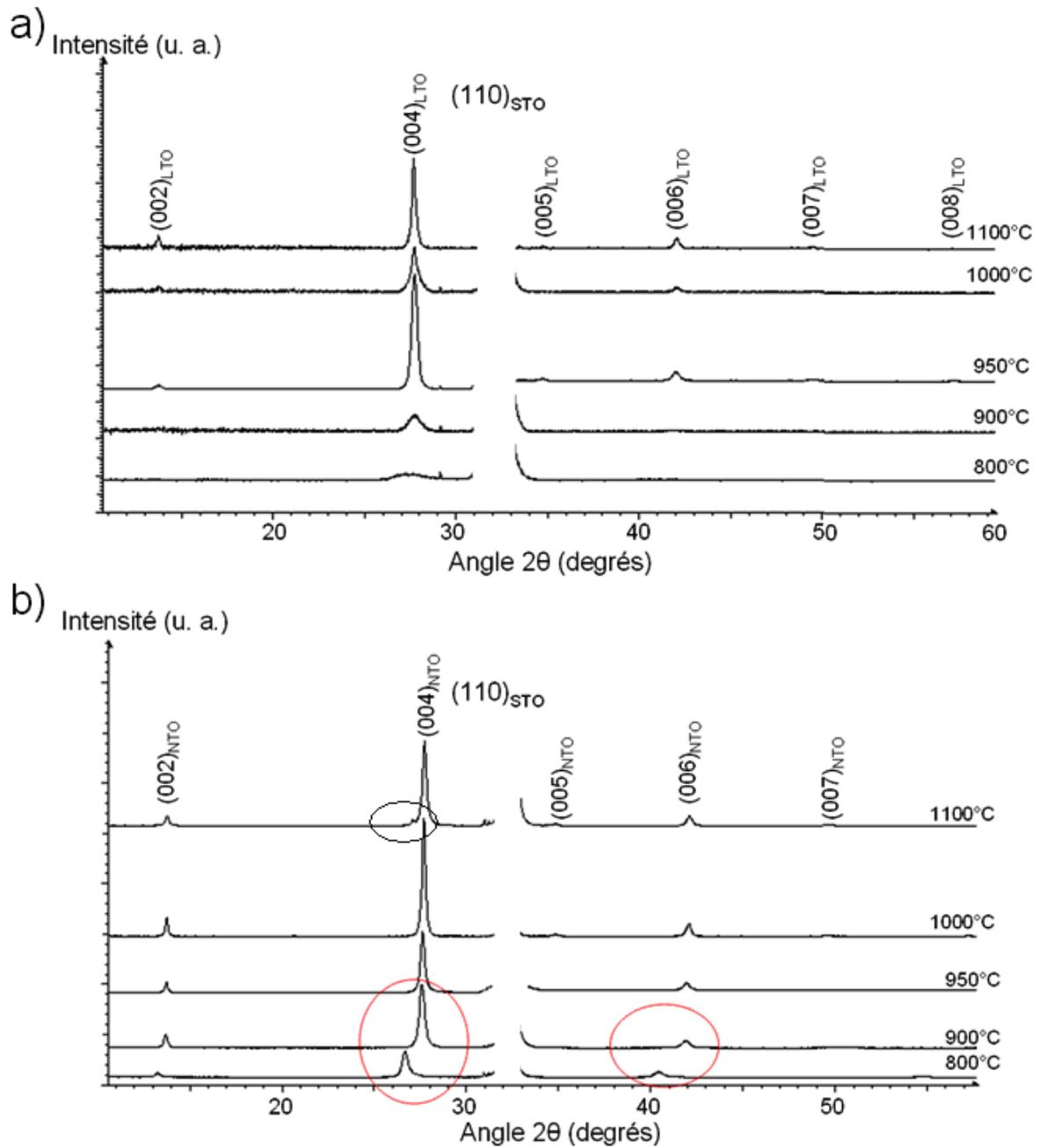


Figure 3.18 : Diffractogrammes des couches minces a) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et b) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(110)$ à des températures variant de 800°C à 1100°C

Température de recuit final (°C)	SrTiO ₃ (110)	
	FHWM (°) (004) _{LTO}	FHWM (°) (004) _{NTO}
800	1,62	0,39
900	0,94	0,33
950	0,46	0,31
1000	0,41	0,20
1100	0,21	0,22

Tableau 3.2 : Largeur à mi-hauteur (FHWM) des raies (004) des couches minces de La₂Ti₂O₇ et Nd₂Ti₂O₇ synthétisées entre 800°C et 1100°C sur des substrats de SrTiO₃(110)

II. 2. 3. 2. Mosaïcité des films

Les RC des couches minces déposées sur SrTiO₃(110) ont été enregistrées en fixant l'angle 2θ à 27.78° (rocking curve sur la raie (004)). Les domaines angulaires enregistrés vont de (θ - 2.5°) à (θ + 2.5°). Les RC enregistrées sur les films de Nd₂Ti₂O₇ déposés sur SrTiO₃(110) de 900°C à 1100°C sont présentés sur la [figure 3.19](#). Contrairement à celles obtenues sur les films déposés sur les substrats de SrTiO₃(100), nous notons qu'elles ne montrent qu'une seule raie. Nous pouvons constater que la largeur à mi-hauteur (donc la mosaïcité) diminue de 900°C à 950°C, puis tend à augmenter au-delà de cette température. Le film présentant la meilleure mosaïcité est celui obtenu à 950°C.

Cette différence de mosaïcité montre donc que les domaines cristallins du film Nd₂Ti₂O₇ élaboré à 950°C sont mieux alignés entre eux que ceux des films de Nd₂Ti₂O₇ obtenus à plus basse et à plus haute température, comme l'illustre la [figure 3.20](#).

En ce qui concerne les films de La₂Ti₂O₇, nous constatons en revanche que la largeur à mi-hauteur des RC diminue progressivement avec la température dans la gamme 900°C - 1100°C. Toutefois, la faible évolution des largeurs à mi-hauteur des RC (de 0.46° à 0.21°) à partir de 950°C indique que les domaines cristallins sont très bien alignés à partir de cette température.

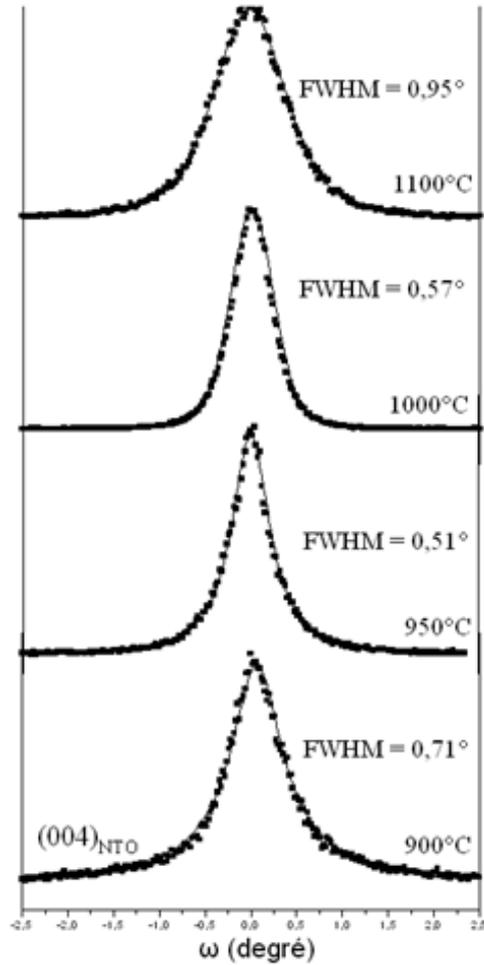


Figure 3.19 : Rocking-Curves obtenues sur les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(110)$ entre 900°C et 1100°C

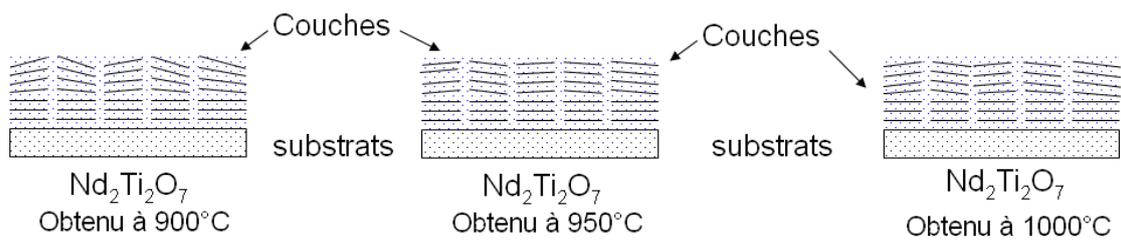


Figure 3.20 : Illustration de la mosaïcité des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenus à 900°C , 950°C et 1000°C

II. 2. 3. 3. Adaptation des composés à structure pérovskite en feuillet sur les substrats de $\text{SrTiO}_3(110)$

La superposition du plan (001) du film sur le plan (110) du substrat SrTiO_3 est illustrée par la [figure 3.21](#).

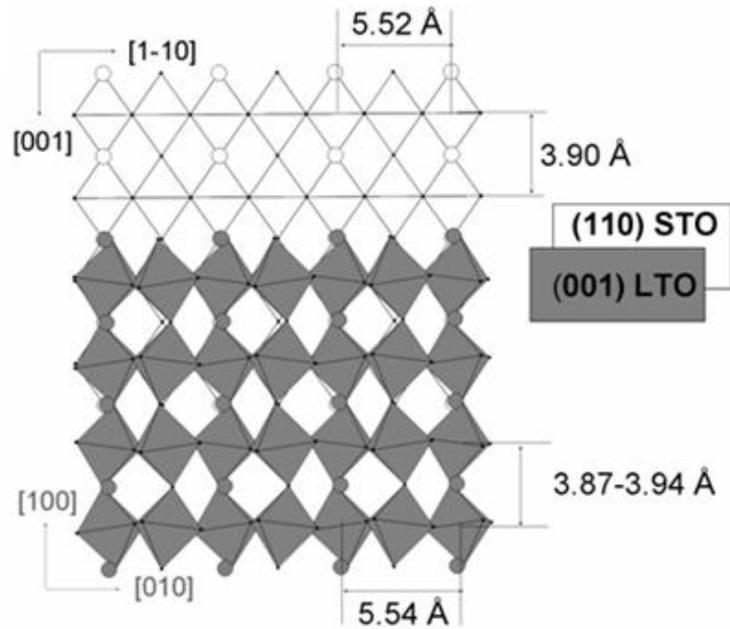


Figure 3.21 : Adaptation du plan (001) du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le plan (110) du substrat SrTiO_3

Nous pouvons constater que les plans des deux composés se superposent via les octaèdres TiO_6 , comme dans le cas des substrats orientés (001). Les distances entre les octaèdres TiO_6 suivant les directions [001] du substrat et [100] de la couche s'accordent sans difficulté (3.90 Å et 3.87-3.94 Å respectivement). Suivant les directions [1-10] du substrat et [010] de la couche, les distances entre les octaèdres TiO_6 s'accordent également sans difficulté (5.52 Å et à 5.54 Å respectivement). L'accord presque parfait entre le plan (001) de la couche et le plan (110) du substrat favorise la stabilisation de ces composés.

Conclusion de l'étude en température :

En résumé, nous avons montré que les couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$ et de $\text{SrTiO}_3(110)$ élaborées à 950°C présentent de très bonnes cristallinité et mosaïcité. Des températures supérieures n'améliorent pas de façon significative ces deux paramètres. Par ailleurs, une étude réalisée par *Sheppard et al.* indique que le niobium peut diffuser sur les sites du titane à partir d'une température de 1000°C [[Sheppard2007](#)]. Une telle diffusion peut être néfaste d'un point de vue électrique, car cela pourrait rendre les films conducteurs. L'objectif de nos études étant également de mesurer les propriétés électriques des couches minces synthétisées sur des substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$, la

possibilité d'une diffusion du niobium dans nos films doit être écartée. Les films étudiés par la suite en mesures électriques seront donc synthétisés à 950°C (cf. chapitre IV).

II. 2. 3. 4. Identification de la phase obtenue au cours de la synthèse du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 800°C

Afin d'identifier la nature du matériau au néodyme déposé à 800°C, que nous appellerons « composé X » par la suite, nous avons dans un premier temps cherché à savoir comment évoluaient les diffractogrammes avec la température. Pour cela, deux films supplémentaires ont été élaborés à 825°C et à 850°C. Les diffractogrammes obtenus à 800°C, 825°C et 850°C sont montrés sur la [figure 3.22](#). Nous pouvons constater sur ces diffractogrammes que les raies observées pour le film à 850°C se positionnent au même endroit que pour les films déposés à plus haute température (cf. [figure 3.23](#)). Ceci suggère que la phase attendue, à savoir le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se forme à partir de 850°C. En agrandissant sur la raie (004), nous observons toutefois un léger épaulement sur la gauche. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une autre raie de faible intensité qui correspond probablement au composé X. Sur cette dernière, qui apparaît intense à 800°C, un léger épaulement est en effet observé sur la droite. A 825°C, la raie est large et est probablement due au chevauchement des deux raies observées à 800°C et 850°C. Cela suggère que le matériau change de phase à partir de 800°C pour former l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de croissance de ces composés en fonction de la température, nous avons analysé l'évolution des propriétés structurales d'une couche mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(110)$ in-situ en fonction de la température. Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre D8 équipé d'une chambre Haute Température HTK 1200N. Le domaine angulaire enregistré a été restreint de 25.5° à 28.5°, ce qui permet de se focaliser sur l'évolution de la raie (004) du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La [figure 3.23](#) montre les diffractogrammes obtenus sur cette couche de 605°C à 1050°C par pas de 5°C.

Les résultats obtenus montrent trois types de diffractogrammes qui dépendent de la plage de température considérée :

- De 605°C à 725°C, les diffractogrammes font apparaître les raies des précurseurs Nd_2O_3 et TiO_2 , ainsi que celles du composé X dont l'intensité augmente avec la température.

- De 730°C à 825°C, nous observons la disparition progressive des raies des précurseurs. Nous constatons également une chute brutale de l'intensité de la raie du composé X de 725°C à 730°C, puis une diminution progressive de cette intensité jusqu'à sa disparition à 825°C.
- A partir de 825°C, le nouveau composé apparaît faisant apercevoir la raie (004) du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. L'intensité de la raie augmente alors avec la température jusqu'à la température maximale de cette expérience (1050°C).

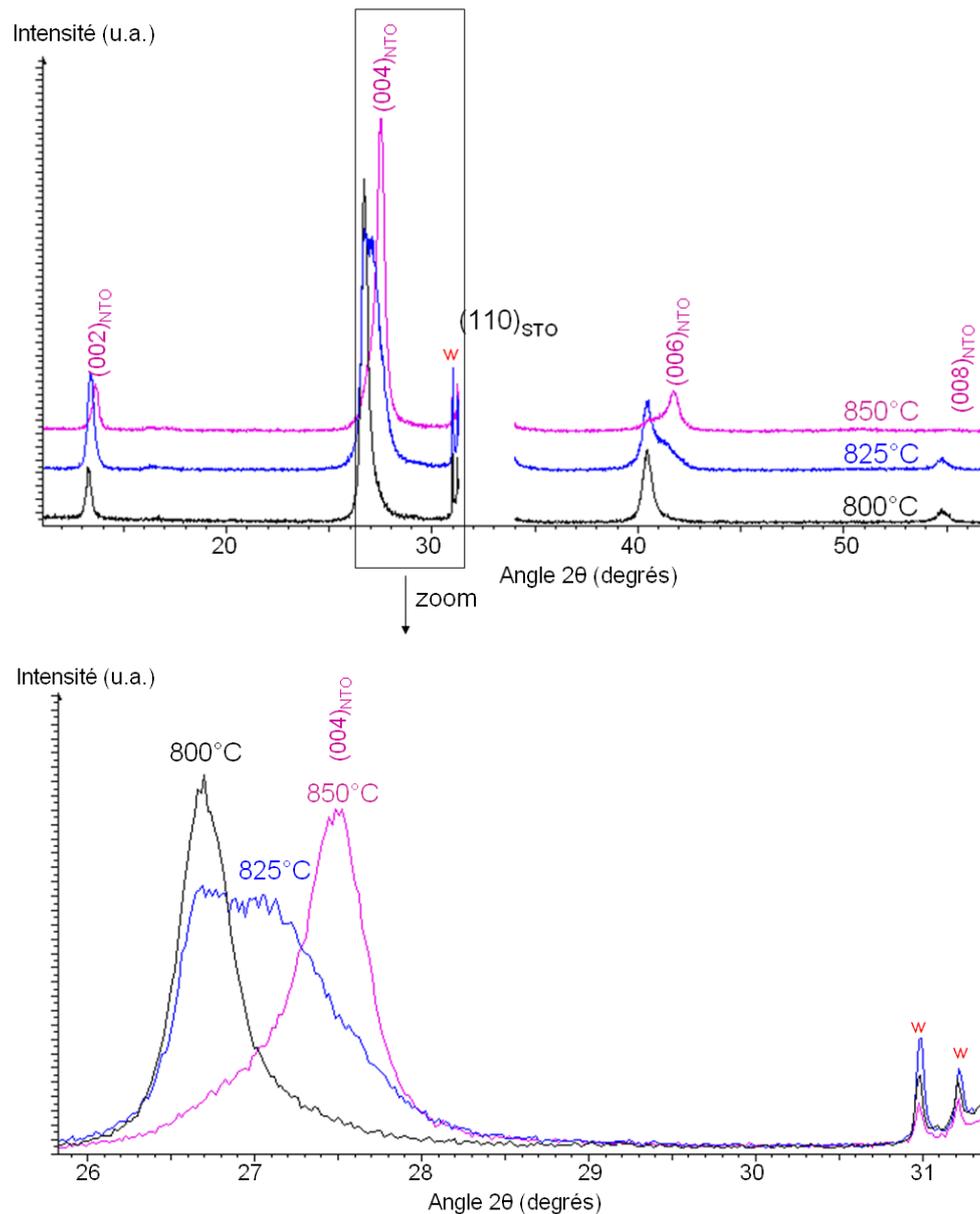


Figure 3.22 : Diffractogrammes obtenus sur les couches minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées à 800°C, 825°C et 850°C sur $\text{SrTiO}_3(110)$

A travers cette étude en diffraction X à haute température, nous pouvons constater que la croissance du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur $\text{SrTiO}_3(110)$ passe par un composé X formé à basse température. L'orientation préférentielle éventuelle de la couche formée à basse température sur le substrat rend l'identification du composé difficile. Cependant, trois possibilités s'offrent à nous quant à sa détermination :

- La première possibilité serait que nous sommes en présence du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ présentant une orientation (010). Le groupe d'espace de ce composé est $C2/c$, les paramètres de maille étant $a = 13.530(2) \text{ \AA}$, $b = 5.0830(9) \text{ \AA}$, $c = 12.733(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 108.70(2)^\circ$ [[Huebner1992a](#)]. En effet, la position des raies (0k0) observées pourrait correspondre à ce composé.
- La deuxième possibilité serait que nous sommes en présence du composé $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ orienté (110), son groupe d'espace est $Fddd$, ses paramètres de maille sont $a = 13.9926(11) \text{ \AA}$, $b = 35.2844(21) \text{ \AA}$ et $c = 14.4676(17) \text{ \AA}$ [[Huebner1992b](#)]. Les raies observées pourraient également correspondre à ce composé.
- La dernière possibilité, qui nous semble la plus probable à ce jour, correspondrait à un polymorphe de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dont la valeur du paramètre c est plus grande. En effet, une étude récente conduite sur la synthèse des couches minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur $\text{SrTiO}_3(110)$ par ablation laser et réalisée par l'équipe de *P.A. Salvador*, indique l'existence d'un composé polymorphique dans certaines conditions [[Havelia2009](#)]. Les paramètres de maille annoncés de ce polymorphe sont $a = 7.89 \text{ \AA}$, $b = 5.54 \text{ \AA}$ et $c = 13.45 \text{ \AA}$, son groupe d'espace supposé est $Ammm$.

Dans le cas de notre composé X (obtenu à $T \leq 825^\circ\text{C}$), nous obtenons une valeur de paramètre $c = 13.53 \text{ \AA}$, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle publiée par *Salvador*. Par ailleurs, il est à noter que ce polymorphisme en température est observé uniquement dans les couches minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur $\text{SrTiO}_3(110)$. En effet, une étude par DRXHT sur les couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3(110)$ et sur les poudres de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne montre aucune existence de cette phase. L'existence de cette phase pourrait être due aux contraintes induites par le substrat de SrTiO_3 orienté (110) sur le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans un intervalle déterminé de température.

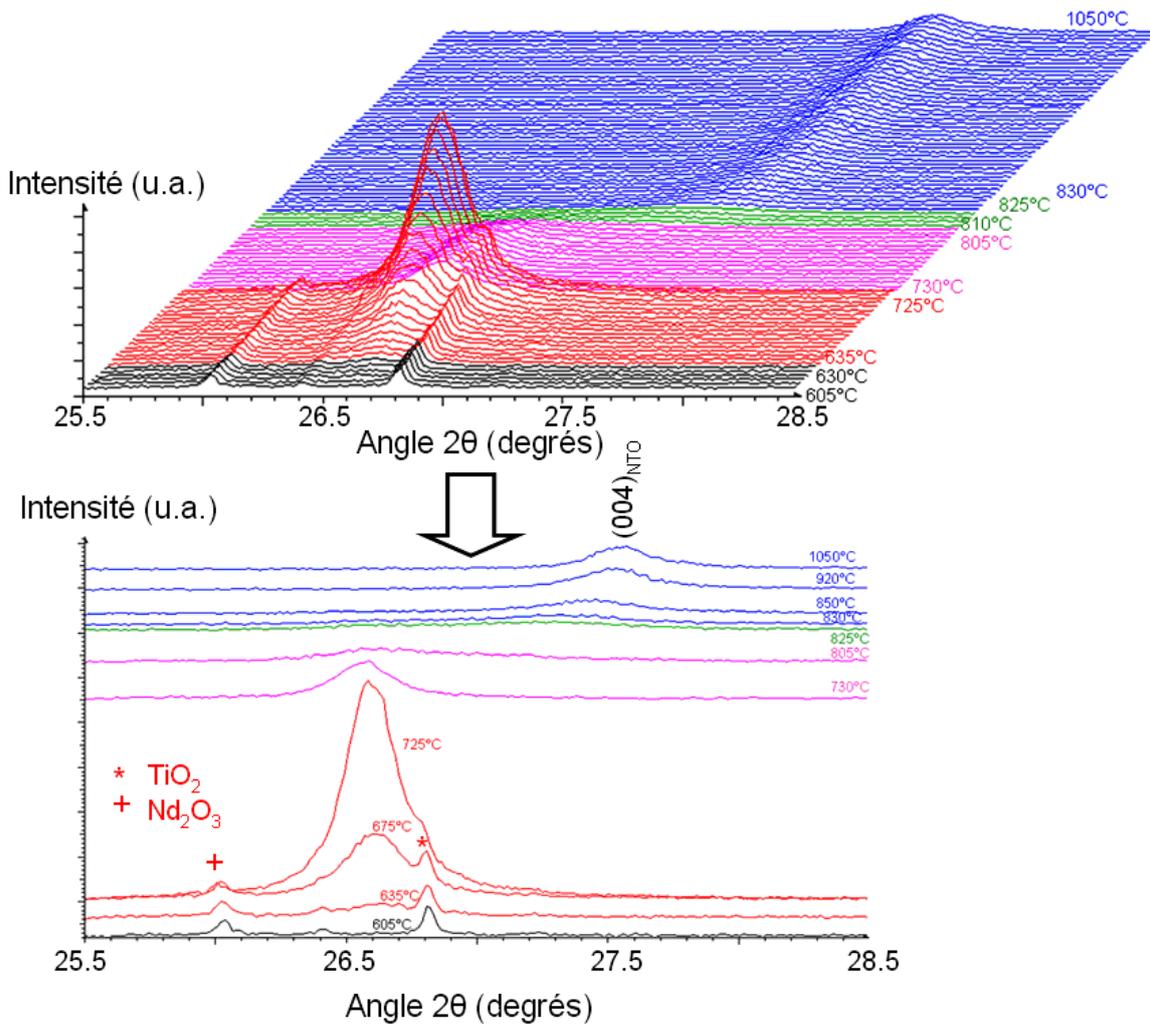


Figure 3.23 : Diffractogrammes haute température obtenus entre 605°C et 1050°C sur une couche de Nd₂Ti₂O₇ déposée sur un substrat de SrTiO₃(110)

II. 2. 4. Etude de l'optimisation du nombre de dépôts des films

Dans le cadre de l'étude en épaisseur des films, nous avons synthétisé des couches minces de La₂Ti₂O₇ et de Nd₂Ti₂O₇ en répétant le nombre de dépôts de 1 à 4 fois (1D à 4D). Les films sont ensuite recuits à une température de 950°C.

Le [tableau 3.3](#) indique les valeurs de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction sur les plans (012) et (004) des films de La₂Ti₂O₇ et de Nd₂Ti₂O₇ déposés sur les substrats de SrTiO₃(100) et de SrTiO₃(110) en fonction du nombre de dépôts. A titre d'exemple, la [figure 3.24](#) montre les diffractogrammes obtenus pour les films de Nd₂Ti₂O₇ déposés sur les substrats de SrTiO₃(100).

$T_{\text{synthèse}} = 950^{\circ}\text{C}$	$\text{SrTiO}_3(100)$		$\text{SrTiO}_3(110)$	
Nombre de dépôts du gel	FHWM ($^{\circ}$) (012) _{LTO}	FHWM ($^{\circ}$) (012) _{NTO}	FHWM ($^{\circ}$) (004) _{LTO}	FHWM ($^{\circ}$) (004) _{NTO}
1	0,20	0,26	0,46	0,31
2	0,22	0,25	0,43	0,32
3	0,23	0,26	0,46	0,32
4	0,22	0,26	0,46	0,36

Tableau 3.3 : Largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction sur les plans (012) et (004) des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées à 950°C sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$ et de $\text{SrTiO}_3(110)$ et pour lesquelles le nombre de dépôts varie de 1 à 4

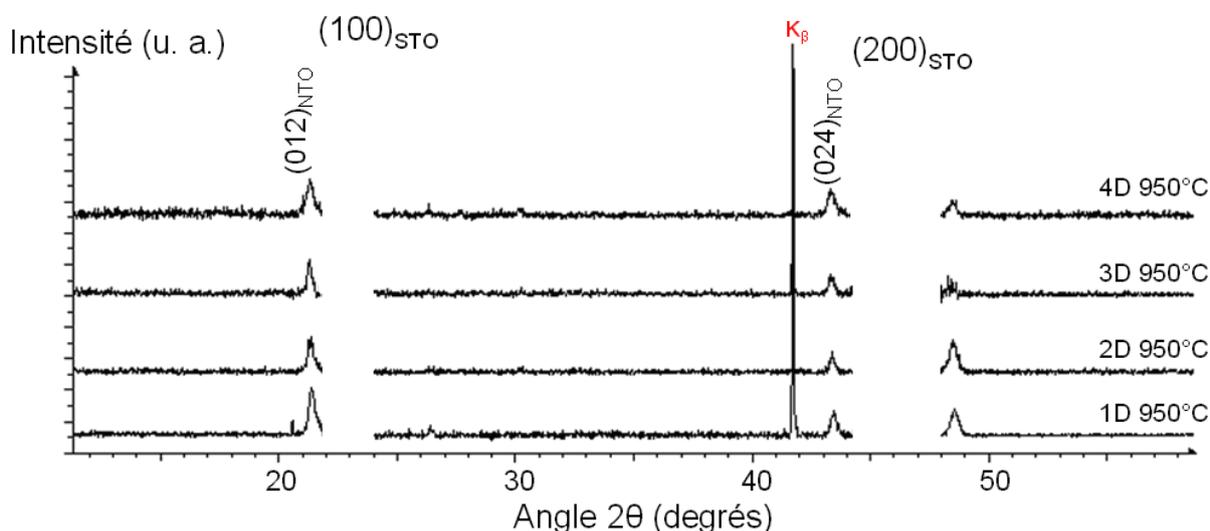


Figure 3.24 : Diffractogrammes des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dont le nombre de dépôts varie de 1 à 4. Les films ont été synthétisés sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$ à 950°C

Les valeurs présentées dans le [tableau 3.3](#) indiquent clairement que le nombre de dépôt influe très peu sur les valeurs des largeurs à mi-hauteur des raies. Ceci confirme que le nombre de dépôt du gel a peu d'effet sur la cristallinité des films. Par ailleurs, des images de la surface des films d'épaisseurs 1D, 2D, 3D et 4D ont été enregistrées en utilisant un microscope optique. Quelque soit le composé étudié, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, et l'orientation du film/substrat, nous remarquons que l'état de surface se dégrade avec l'augmentation du nombre de dépôt. Comme cela peut être observé sur la [figure 3.25](#), nous remarquons sur ces images l'existence de lignes attribuées à des craquelures dont le nombre augmente avec le nombre de dépôts. Des trous apparaissent également. Des surfaces identiques sont révélées

pour les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et $\text{SrTiO}_3(110)$ ainsi que pour ceux de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et $\text{SrTiO}_3(110)$.

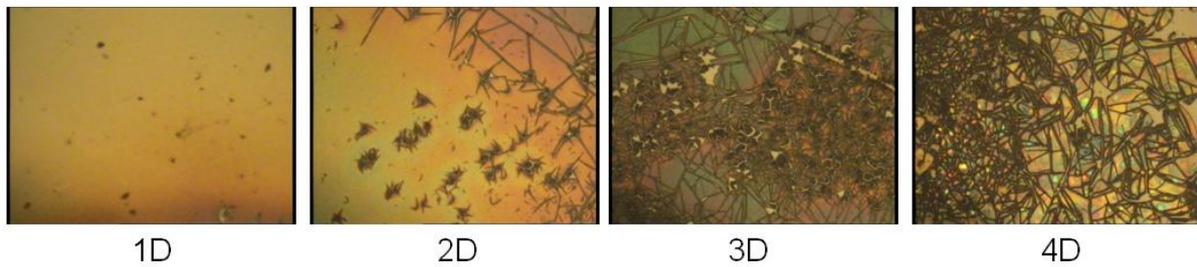


Figure 3.25 : Images de microscopie optique de la surface de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3(100)$ obtenues pour des dépôts variant de 1 à 4

Seuls les films formés à partir d'un seul dépôt présentent une surface lisse et uniforme, et donc de meilleure qualité.

Ces résultats confirment que les films déposés en une seule étape présentent les meilleures caractéristiques morphologiques. C'est donc ces films exempts de craquelures qui seront choisis pour réaliser nos mesures électriques (cf. [chapitre IV](#)).

II. 2. 5. Estimation de l'épaisseur des films 1D

Afin d'estimer l'épaisseur des couches minces 1D élaborées à 950°C , nous avons pratiqué une coupe transversale sur les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur les substrats de SrTiO_3 orientés (100) et de SrTiO_3 orientés (110). L'objectif de la coupe est de pouvoir observer la couche mince sur la tranche au microscope électronique à balayage (MEB). Pour obtenir une tranche présentant une surface plane, un appareil de découpe Ultramicrotomie Reichert équipé de couteaux de diamant a été utilisé. Pour observer la tranche, un microscope électronique à balayage MEB-FEG de marque Hitachi S-4700 a été employé, la tension d'accélération appliquée étant de 5kV et l'intensité appliquée de $15\mu\text{A}$. La [figure 3.26](#) montre l'image MEB d'une coupe transversale obtenue sur une couche de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(100)$. L'épaisseur mesurée est d'environ $0.18\ \mu\text{m} \pm 0.02\ \mu\text{m}$. Des images similaires et des épaisseurs semblables ont été obtenues sur les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3(110)$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et $\text{SrTiO}_3(110)$. Un dépôt 1D conduit donc à une épaisseur de $0.18\ \mu\text{m} \pm 0.02\ \mu\text{m}$.

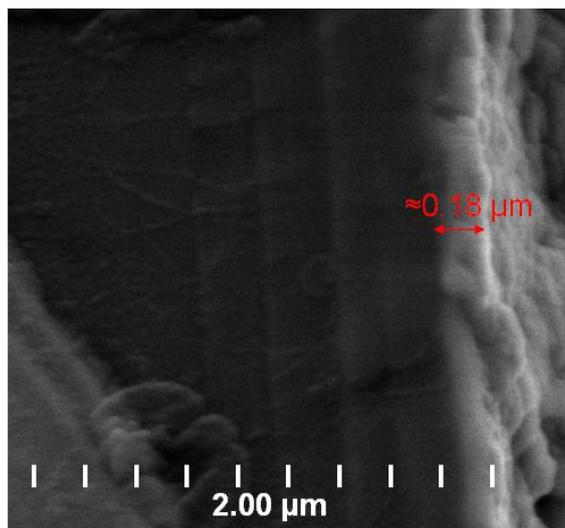


Figure 3.26 : Image MEB réalisée sur la tranche d'une couche mince de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 1D déposée sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(100)$

II. 2. 6. Analyse des couches minces en diffraction électronique en transmission

Des mesures en diffraction électronique en transmission ont été réalisées sur les films élaborés à 950°C afin de confirmer l'existence des phases déterminées par DRX. Nos travaux se sont focalisés sur un film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur substrat de $\text{SrTiO}_3(100)$. La couche mince est tout d'abord « grattée » avec une pointe diamantée afin d'obtenir des résidus qui sont dispersés sur un film de carbone troué posé sur une grille de cuivre. Cette grille est placée dans un microscope Philips CM30. Un premier tri est effectué en utilisant l'analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS), qui permet d'isoler les cristaux contenant à la fois les éléments lanthane, titane et oxygène, en excluant ceux provenant du substrat, donc exempt de l'élément Sr. La [figure 3.27](#) montre un cliché de diffraction électronique obtenu sur un cristal provenant d'une couche de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(100)$. Ce cliché permet d'accéder à des valeurs de paramètres de maille de 5.5 Å et de 13.0 Å, soient a et b du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces clichés confirment la bonne cristallinité des films élaborés à 950°C.

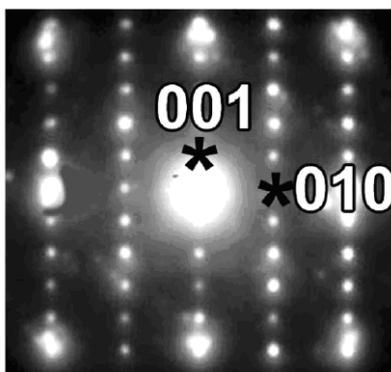


Figure 3.27 : Cliché de diffraction électronique obtenu sur un cristal provenant d'une couche mince de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(100)$ à 950°C

III. Études microstructurales des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborées sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et sur $\text{SrTiO}_3(110)$ par diffraction de rayons X 4 cercles en mode haute résolution

III. 1. Principe de la diffraction de rayons X 4 cercles en mode haute résolution

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats des études microstructurales obtenus par diffraction de rayon X 4 cercles en mode haute résolution sur deux films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur les substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$ et de $\text{SrTiO}_3(110)$. Ces analyses ont été effectuées en utilisant un diffractomètre de haute résolution Bruker D8 Discover/SSS équipé d'un berceau d'Euler dans le Laboratoire d'Application Bruker à Yokohama (Japon). En raison de la courte disponibilité de l'appareil (une semaine), nous avons réalisé les analyses uniquement sur deux films. Avant de présenter les résultats, nous allons d'abord effectuer une brève description de la diffraction de rayons X 4 cercles en mode haute résolution.

Un diffractomètre de rayons X 4 cercles est un appareil qui permet de réaliser des études structurales en mode haute résolution. Ce diffractomètre diffère d'un diffractomètre classique en raison de l'existence de degrés de liberté instrumentaux supplémentaires. La [figure 3.28](#) illustre les différents angles qui interviennent dans une mesure réalisée par un diffractomètre de rayons X 4 cercles. En effet, notre diffractomètre « classique » permet d'effectuer des mouvements uniquement suivant les angles θ , ω et ϕ . L'angle θ correspond au mouvement de la source et/ou du détecteur par rapport à l'axe XX' dans le plan (XOZ) .

L'angle ω correspond à la rotation de l'échantillon autour de l'axe YY' . L'angle ϕ correspond à la rotation de l'échantillon autour de l'axe ZZ' . Dans un diffractomètre 4 cercles, en plus des angles précédemment cités, interviennent également les angles χ , δ et γ . L'angle χ correspond à la rotation de l'échantillon autour de l'axe XX' . L'angle δ correspond au mouvement du détecteur dans le plan (XOY) . L'angle γ correspond au mouvement de celui-ci hors du plan (XY) . Ces deux angles δ et γ permettent au détecteur de se déplacer de façon à enregistrer des intensités de diffraction qui ne sont pas détectables par un diffractomètre classique.

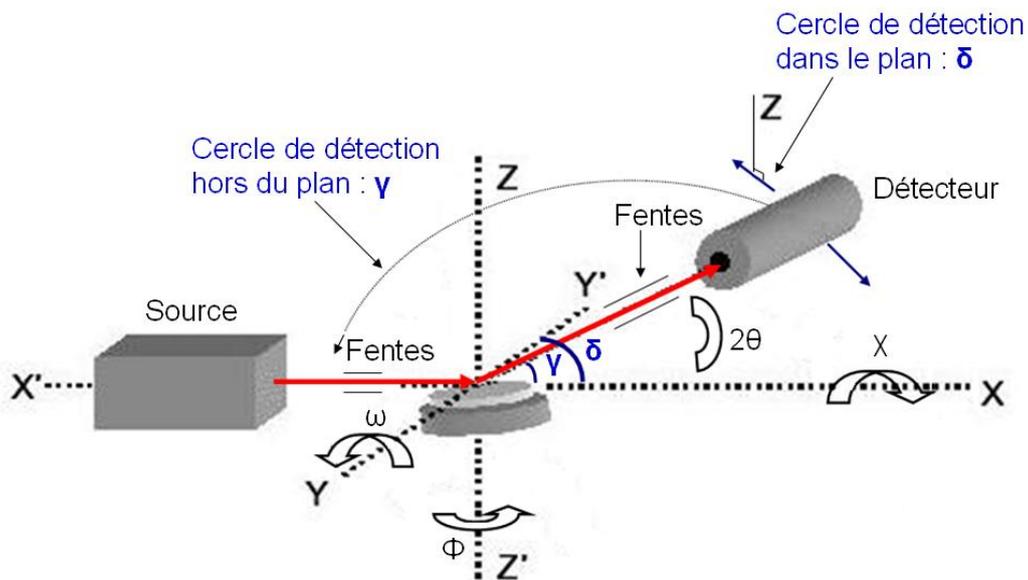


Figure 3.28 : Représentation schématique d'un diffractomètre de rayons X 4 cercles et définition des angles θ , ω , ϕ , χ , δ et γ

Les angles supplémentaires permettent d'accéder à de nouveaux degrés de liberté, mais l'obtention d'un diffractogramme haute résolution nécessite une configuration différente de celle montée dans un diffractomètre « classique ». En effet, un diffractomètre en mode haute résolution diffère d'un diffractomètre « classique » par l'ajout de monochromateurs et de matériels supplémentaires permettant d'obtenir des rayons X monochromatiques. La [figure 3.29](#) illustre un schéma de montage du diffractomètre en mode haute résolution utilisé.

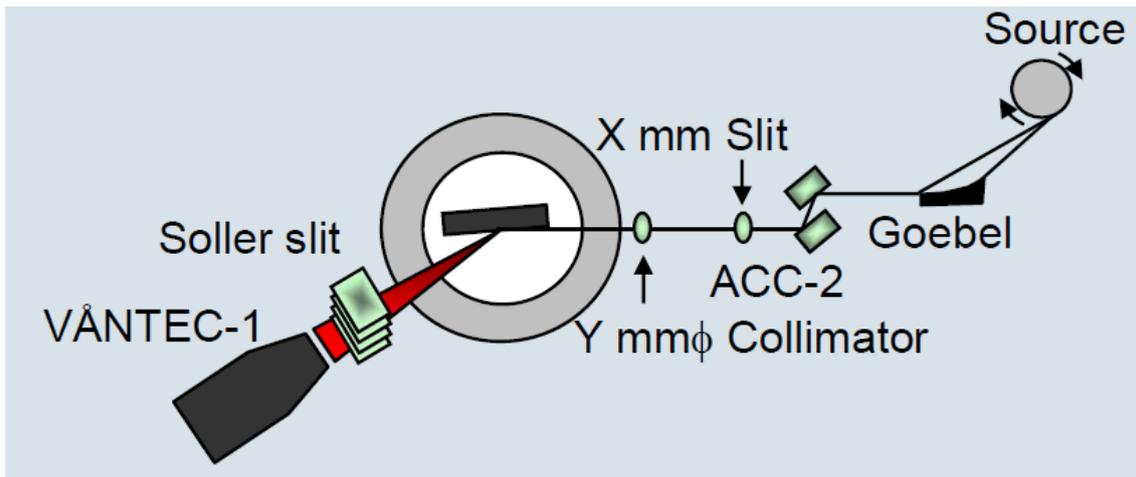


Figure 3.29 : Schéma du diffractomètre en mode haute résolution utilisé dans cette étude

Sur ce schéma, nous pouvons constater qu'un miroir de Goebel est placé juste derrière la source (une anode tournante) dans le but d'obtenir un faisceau parallèle. Ensuite, deux monochromateurs (ACC-2) sont placés derrière ce miroir permettant ainsi d'obtenir un faisceau de rayons X monochromatique. Le but étant d'éliminer totalement les rayons X de longueur d'onde non désirées (la raie $K_{\alpha 2}$, la raie K_{β} et la raie éventuelle issue du filament de W) afin de distinguer clairement les raies qui pourraient se chevaucher avec un montage « classique » et donc d'accéder à des informations supplémentaires. La présence du collimateur permet de contrôler la dimension de la surface de l'échantillon irradiée par les rayons X. Dans notre cas, la surface des films sondée est un cercle de 2 mm de diamètre (dimension des films : 5 x 5 mm). Enfin, les jeux de fentes réglables (placées devant et derrière l'échantillon) et un absorbeur automatique (non indiqué sur la figure et placé juste avant le détecteur) sont placés respectivement dans le but de régler le compromis intensité/résolution des raies et de protéger le détecteur d'un « éblouissement » par les raies de trop fortes intensités (cas des substrats monocristallins).

Il est à noter que l'ajout de monochromateurs supplémentaires dans le montage permet de rendre le faisceau parfaitement monochromatique et donc d'augmenter la résolution, mais conduit également à diminuer l'intensité des raies de diffraction ; il s'agit donc de trouver un juste compromis entre la résolution et l'intensité.

Ces nouveaux degrés de liberté (berceau d'Euler) et le montage haute résolution permettent donc d'accéder à des informations structurales supplémentaires par rapport à celles qui sont obtenues via notre diffractomètre « classique ». Nous pouvons ainsi réaliser des

cartographies du réseau réciproque, qui permettent notamment d'accéder aux orientations cristallographiques, aux paramètres de maille des couches, etc...., et également d'accéder aux relations d'épitaxie qui peuvent exister entre le substrat et le film dans les couches minces.

Cartographie du réseau réciproque :

L'établissement de « cartes du réseau réciproque » permet de rendre compte de l'ensemble des effets structuraux et microstructuraux qui affectent le signal de diffraction [Fewster1997, Kawai2009, Westin2008, Saito2002]. La cartographie du réseau réciproque permet d'accéder à la fonction de distribution des orientations, à la taille, à la morphologie, à la distribution en taille des domaines diffractant, aux paramètres de maille des couches, aux déformations locales et à la distribution de ces déformations [Guinebretière2006].

La réalisation d'une carte de l'espace réciproque consiste à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité au sein du nœud du réseau réciproque correspondant à une famille de plans donnés. Lorsque la nature de la couche et du substrat est connue, une cartographie de l'espace réciproque théorique peut être calculée via le logiciel LEPTOS-Bruker, comme la montre la figure 3.30 [Saito2006, Yoshida2007].

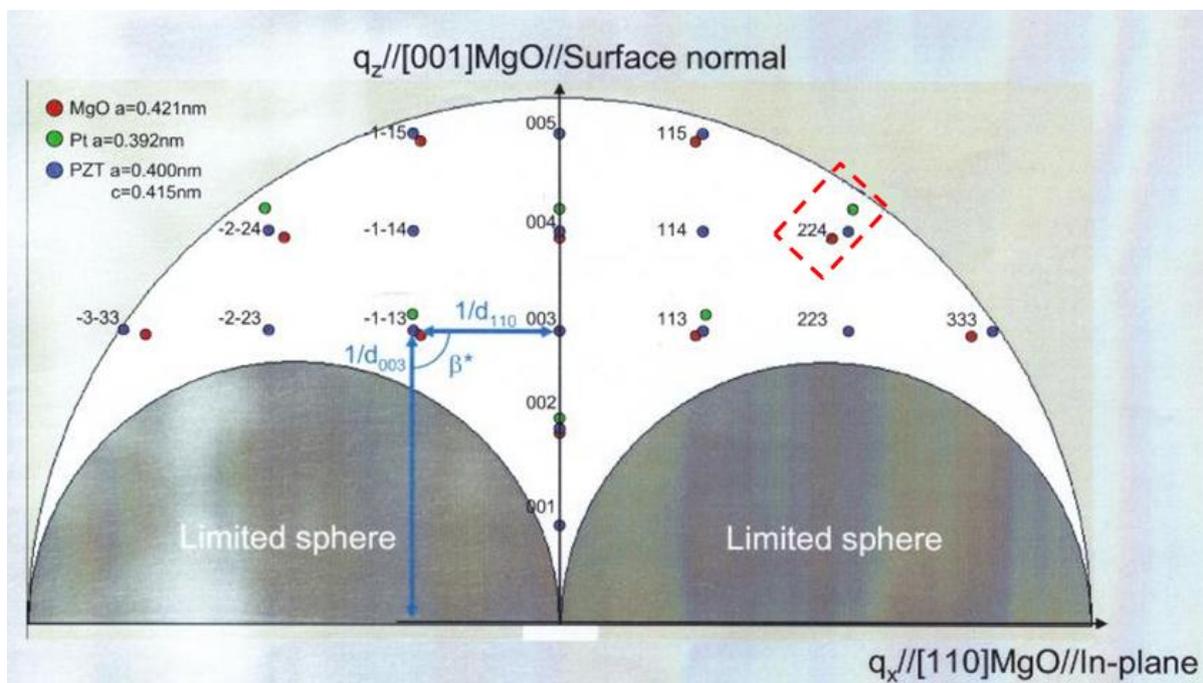


Figure 3.30 : Cartographie de l'espace réciproque théorique d'un film de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) déposée sur un substrat de Pt/MgO

La réalisation d'une cartographie théorique permet de repérer la place « idéale » des nœuds (hkl) appartenant à la couche et au substrat dans l'espace réciproque. Ensuite, il s'agit d'enregistrer en faisant varier les angles θ et ω , la zone contenant les nœuds (hkl) de la couche et du substrat (la zone du nœud (224) de la [figure 3.30](#) par exemple), ce qui permet un gain de temps considérable. Cette cartographie théorique permet également de repérer les zones d'ombre (limited sphere) dues à la géométrie de l'appareil.

Techniquement, il s'agit de faire varier l'angle ω de manière à faire traverser la sphère d'Ewald par le nœud du réseau réciproque de la famille du plan choisie, puis d'enregistrer la distribution d'intensité mesurée autour de l'angle de diffraction 2θ pour chaque ω . Cette distribution est représentée par une carte $I = f(\omega, 2\theta)$. Les angles ω et 2θ sont convertis en unité du réseau réciproque en traçant les distributions d'intensité selon les axes des vecteurs de diffraction q_z et q_x , qui correspondent à $1/d$ et sont exprimés en \AA^{-1} . La [figure 3.31](#) indique les relations existant entre les vecteurs de diffraction q_z , q_x et les angles ω , 2θ .

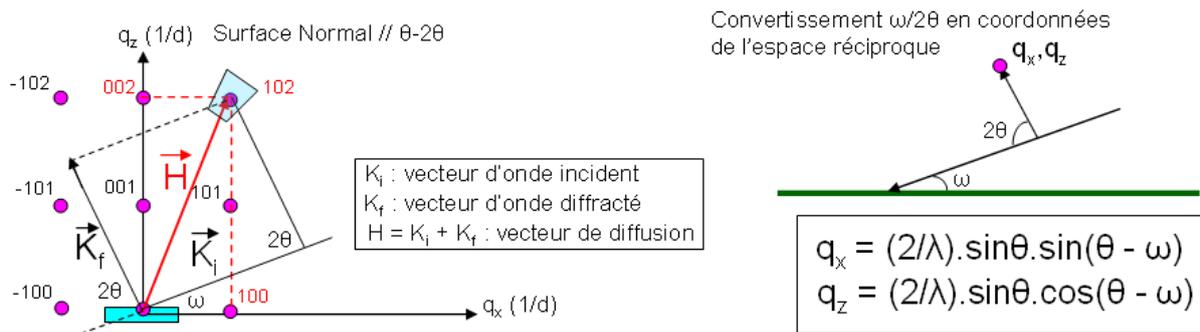


Figure 3.31 : Représentation graphique exprimant les relations existant entre les vecteurs de diffraction q_z , q_x et les angles ω , 2θ

Les valeurs de (q_z, q_x) d'un nœud (hkl) correspondent donc à la somme des valeurs de q_z et de q_x résultantes de la projection du vecteur (q_z, q_x) du nœud (hkl) sur ces axes. En appliquant la loi de Bragg, nous obtenons les relations suivantes :

$$q_x = (2/\lambda) \cdot (\sin\theta) \cdot \sin(\theta - \omega)$$

$$q_z = (2/\lambda) \cdot (\sin\theta) \cdot \cos(\theta - \omega)$$

La résolution de ces deux équations nous permet d'accéder aux valeurs des angles θ et ω du nœud (hkl) étudié. La réalisation des cartographies de l'espace réciproque autour de nœuds (hkl) judicieusement choisis permet de calculer les paramètres de maille des films analysés.

La [figure 3.32](#) montre un exemple d'une cartographie du réseau réciproque d'une couche mince de PZT déposé sur un substrat de MgO/Pt. Nous pouvons lire sur cette carte les valeurs de q_z et de q_x permettant d'accéder aux informations recherchées.

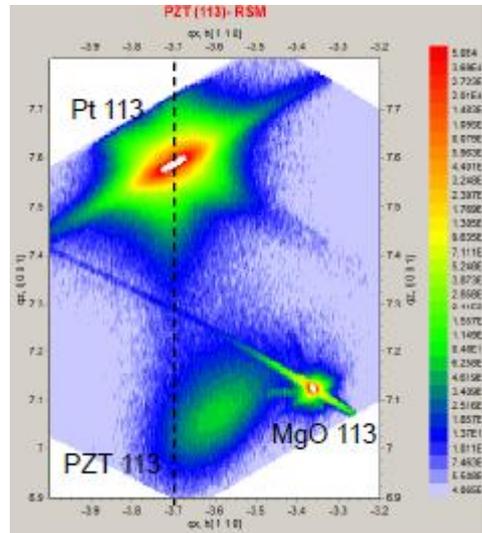


Figure 3.32 : Exemple d'une cartographie du réseau réciproque autour du nœud (113) d'un film de PZT déposé sur Pt/MgO

Détermination des relations d'épitaxie :

Les relations d'épitaxie qui existe entre un film et le substrat sur lequel il est déposé peuvent être décrites en considérant deux cristaux accolés (film et substrat). Ainsi, des relations vectorielles exprimant les directions cristallographiques caractéristiques de l'un des cristaux par la maille de l'autre cristal peuvent être définies [\[Guinebretière2006\]](#). Nous parlerons alors d'« homoépitaxie » si la nature cristalline de la couche est identique à celle du substrat. Si tel n'est pas le cas, il s'agira d'« hétéroépitaxie ». Ces relations sont tridimensionnelles, et sont écrites de la façon suivante :

- $(hkl)_{\text{substrat}} // (h'k'l')_{\text{couche}}$
- $[uvw]_{\text{substrat}} // [u'v'w']_{\text{couche}}$

Techniquement, il s'agit d'enregistrer des diffractogrammes de la couche et du substrat en fonction de l'angle Φ (ou Φ -scan) à 2θ fixe, en choisissant judicieusement les plans (hkl), ceux-ci permettant d'établir le parallélisme entre les familles de plan.

III. 2. Résultats obtenus sur les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100)

III. 2. 1. Diffraction haute résolution

Un diffractogramme a tout d'abord été enregistré sur la couche de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(100)$ dans un domaine angulaire allant de 10° à 100° , le pas appliqué étant de 0.012° et le temps de comptage de 0.1 seconde/pas (cf. figure 3.33). L'unité des intensités est ajustée en échelle logarithmique afin de permettre une observation conjointe des raies de faible intensité avec celles de très forte intensité.

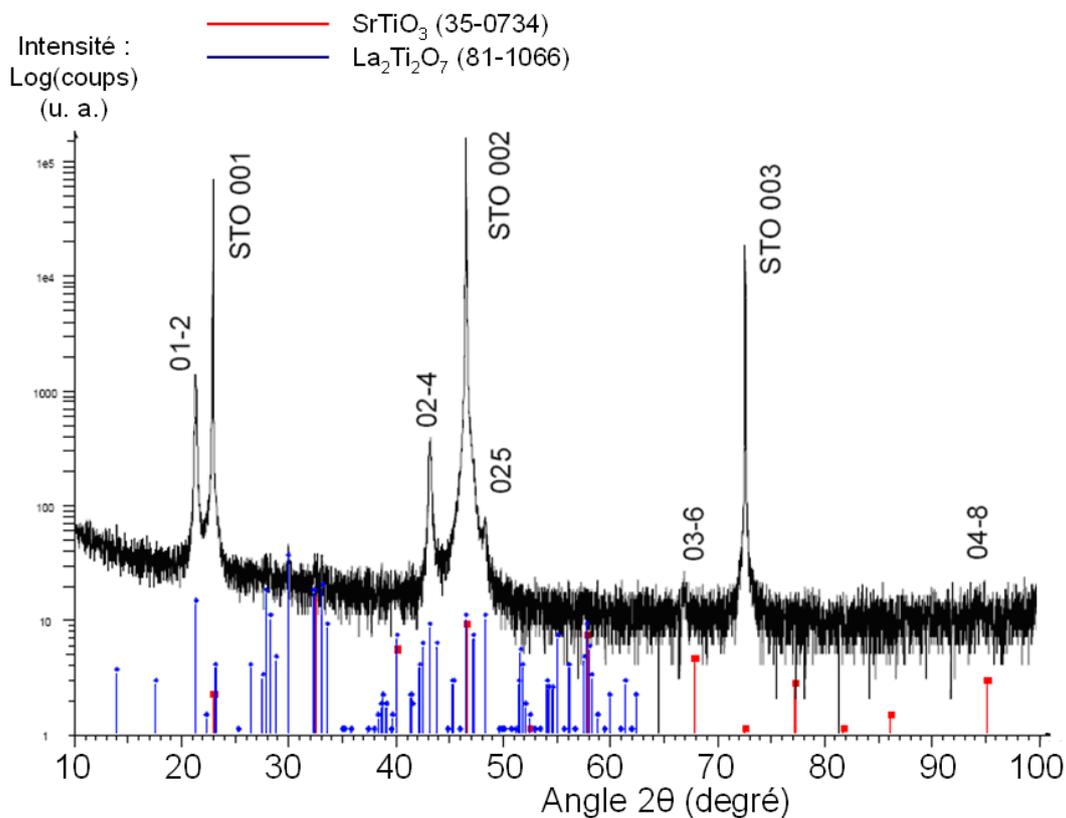


Figure 3.33 : Diffractogramme haute résolution du film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(100)$

Le résultat obtenu confirme celui que nous avons obtenu sur notre diffractomètre « classique » (cf. II.2.2.1), à savoir que l'orientation principale du film est suivant le plan (012). Toutefois, une raie supplémentaire située à proximité de la raie (002) du substrat est observée. Cette raie est attribuée au plan (025) du film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Cette raie n'est pas observée sur un diffractogramme « classique » car elle diffracte à une valeur d'angle 2θ trop

proche de la raie (200) du substrat. Dans le cas de l'utilisation de notre diffractomètre sans absorbeur automatique et sans monochromateur, cette raie (025) est impossible à observer. D'une part parce qu'elle se trouve dans la zone du substrat, donc celle où notre détecteur peut être « ébloui » (car pas d'absorbeur), et d'autre part elle se trouve dans la raie $K_{\alpha 2}$ de la raie (200) du substrat (d'où la nécessité d'utiliser un montage avec un monochromateur double lame).

La [figure 3.34](#) montre la RC obtenue sur le plan (012) du film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(100)$. Ce résultat confirme l'existence d'une raie principale et de deux raies satellites (pour $\phi = 0^\circ$) que nous avons attribuées à la présence de quatre sortes de populations de domaines cristallins (cf. II.2.2.2).

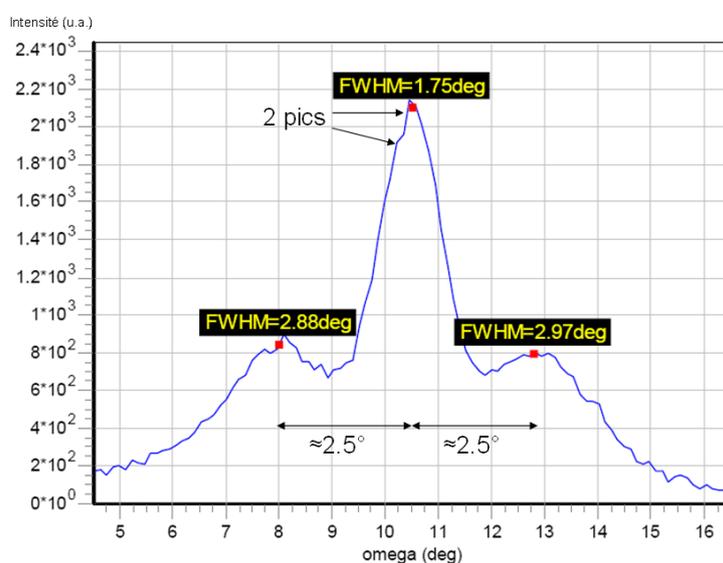


Figure 3.34 : Diffractogramme RC réalisé sur le plan (012) du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(100)$

Nous pouvons également observer que la désorientation entre les différentes populations des domaines cristallins est de 2.5° , comme nous l'avons mesuré sur notre diffractomètre « classique ».

Les orientations majoritaires des films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$ sont donc en réalité les plans (012) et (025) et non uniquement (012) comme notre diffractomètre « classique » le suggérait. Ce résultat est majeur, car il confirme qu'une détermination structurale rigoureuse d'une couche mince requiert l'emploi d'un diffractomètre de rayons X haute résolution.

Afin d'obtenir des informations quant à la direction de croissance des films, nous avons réalisé un enregistrement en balayant suivant l'angle ϕ autour de la raie (220) du substrat et (012) du film (ϕ -scan).

La figure 3.35 montre les diffractogrammes obtenus. Les écarts angulaires entre les raies dépendent uniquement de la symétrie cristalline de la phase considérée.

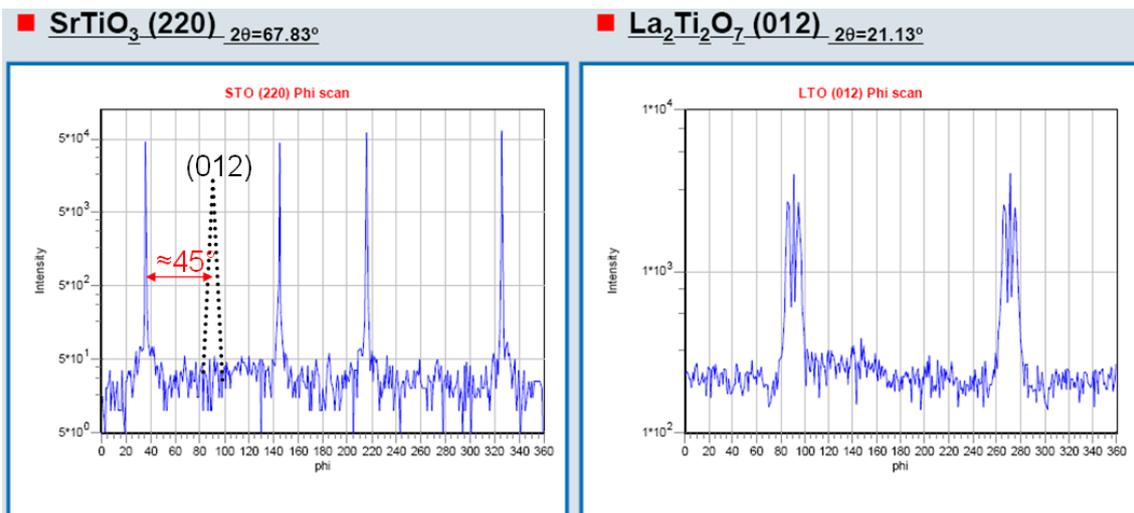


Figure 3.35 : Diffractogramme ϕ -scan du plan (220) du substrat et du plan (012) de la couche du film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur $\text{SrTiO}_3(100)$

L'écart angulaire mesuré entre les raies du plan (012) de la couche et les raies (220) du substrat est d'environ 45° . Or, l'écart angulaire entre les plans (220) et (100) du substrat est également de 45° . Ces valeurs de 45° permettent de conclure que l'écart angulaire entre le plan (012) de la couche et le plan (100) du substrat est égal à 0° . D'après les relations déterminées auparavant, nous pouvons alors écrire les relations suivantes :

- $(100)_{\text{SrTiO}_3} // (012)_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$ (pour la famille des cristallites orientées (012))
- $[001]_{\text{SrTiO}_3} // [100]_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$ ou $[010]_{\text{SrTiO}_3} // [01-2]_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$

Par ailleurs, le plan (025) du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été observé dans les mêmes conditions de désorientation du film que le plan (012), nous pouvons donc conclure qu'il existe deux familles distinctes de cristallites présentant deux orientations différentes, et se placent de façon à être toutes les deux parallèles au plan (100) du SrTiO_3 :

- $(100)_{\text{SrTiO}_3} // (025)_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$ (pour la famille des cristallites orientées (025))

La [figure 3.36](#) illustre un exemple de la relation existant entre le plan (012) de la couche et le plan (100) du substrat.

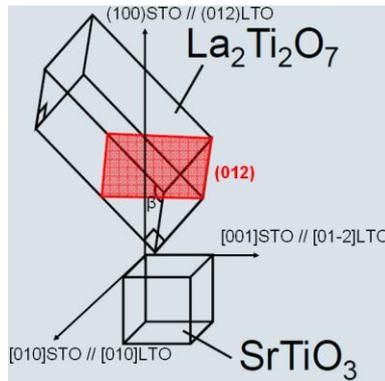


Figure 3.36 : Illustration de la relation existant entre le plan (012) de la couche et le plan (100) du substrat

III. 2. 2. Carte du réseau réciproque

La cartographie du réseau réciproque obtenue sur différents nœuds de la couche $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(100)$ est montrée sur la [figure 3.37](#). Les valeurs des vecteurs de diffraction q_z et q_x des différents nœuds (hkl) mesurées sur ces cartes sont regroupées dans le [tableau 3.4](#). Ces valeurs permettent d'accéder aux valeurs des angles de diffraction θ et ω des réflexions (03-4), (02-8) et (03-6), et ainsi déduire les paramètres de maille b, c et l'angle β de la couche en résolvant les trois équations à trois inconnues. Une fois les paramètres de maille b, c et l'angle β déduits, les valeurs de q_z et de q_x du nœud (236) permettent de déterminer le paramètre a de la couche.

Les paramètres de maille ainsi déterminés sur le film sont $a = 7.825 \text{ \AA}$, $b = 5.532 \text{ \AA}$, $c = 12.938 \text{ \AA}$, $\beta = 98.0^\circ$.

Les valeurs de q_x et q_z des nœuds (02-4) et (024) indiquent une parfaite symétrie de ces derniers par rapport au plan (002) du substrat. Si l'on prend en compte les tâches de diffraction correspondant aux plans (02-4) et (024) sur la [figure 3.37a](#), nous constatons qu'elles sont distantes d'environ 5° . Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur les rocking-curves, qui confirment une désorientation des plans (012) d'environ 2.5° par rapport au plan (100) du substrat SrTiO_3 .

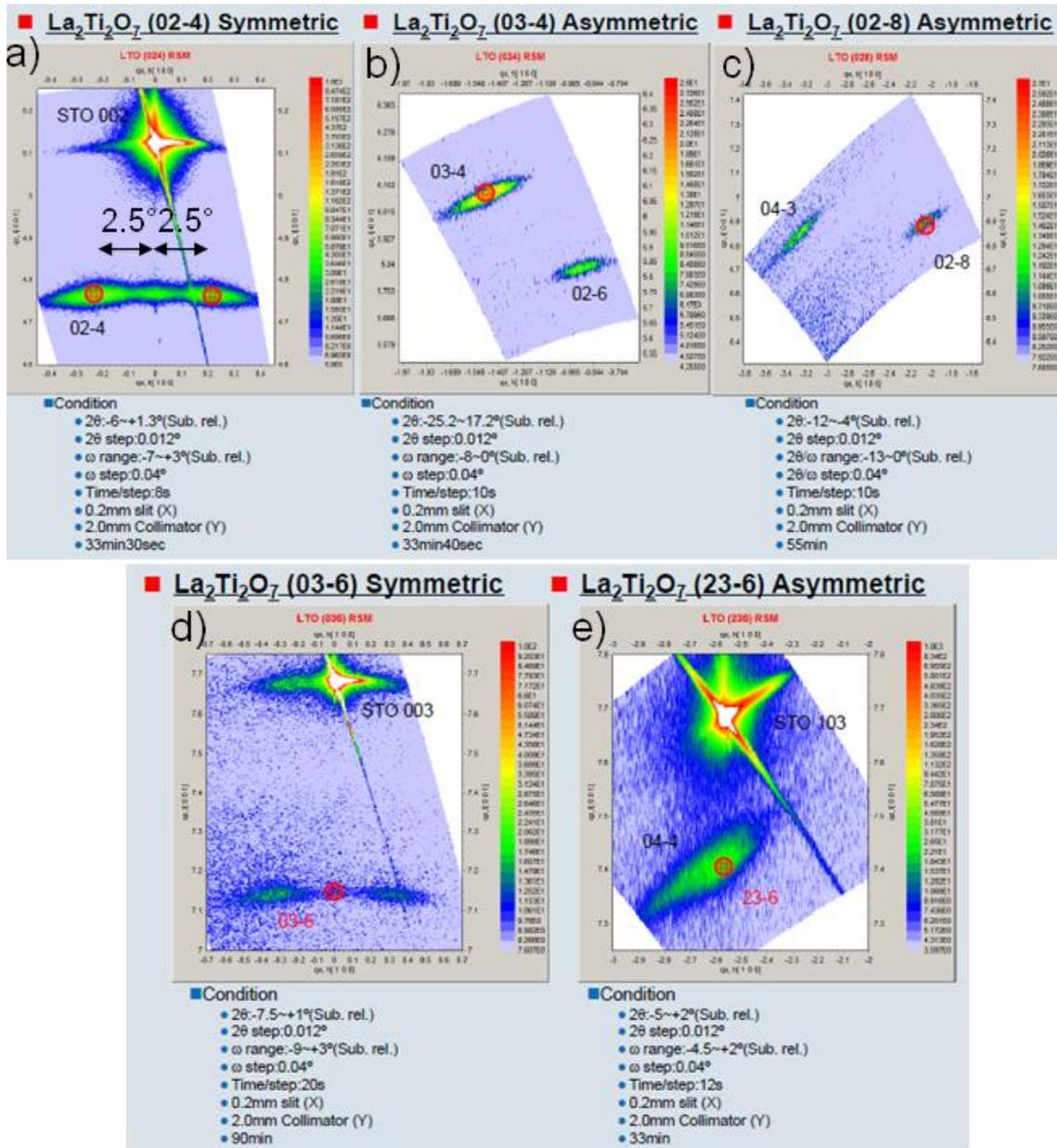


Figure 3.37 : Cartographie du réseau réciproque de la couche de La₂Ti₂O₇ déposée sur SrTiO₃(100) a) nœud (02-4) b) nœud (03-4) c) nœud (02-8) d) nœud (03-6) e) nœud (23-6)

Par ailleurs, une désorientation de l'ordre de 2.5° est également observée entre les cristallites orientés (025) et le plan (100) du substrat (cf. [figure 3.38](#)).

Pour observer l'intensité maximale des raies (012) et (025) de la couche sur un diffractomètre « classique », il faudra donc désorienter la couche de 2.5° par rapport au plan du substrat. Ce qui permettra d'observer d'une part le maximum d'intensité pour les raies provenant de la couche et d'autre part le minimum d'intensité observé pour les raies du substrat (qui s'éloignent de leurs positions de diffraction).

Nœuds (hkl)	q_x (\AA^{-1})	q_z (\AA^{-1})
(02-4)	-0.02199	0.47609
(024)	0.02186	0.47610
(02-8)	-0.20634	0.68915
(03-4)	-0.14655	0.60710
(03-6)	-0.00005	0.71420
(236)	-0.25685	0.73982

Tableau 3.4 : Valeurs des vecteurs de diffraction q_x et q_z des nœuds (hkl) mesurées à partir de la cartographie de l'espace réciproque obtenue sur le film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(100)$

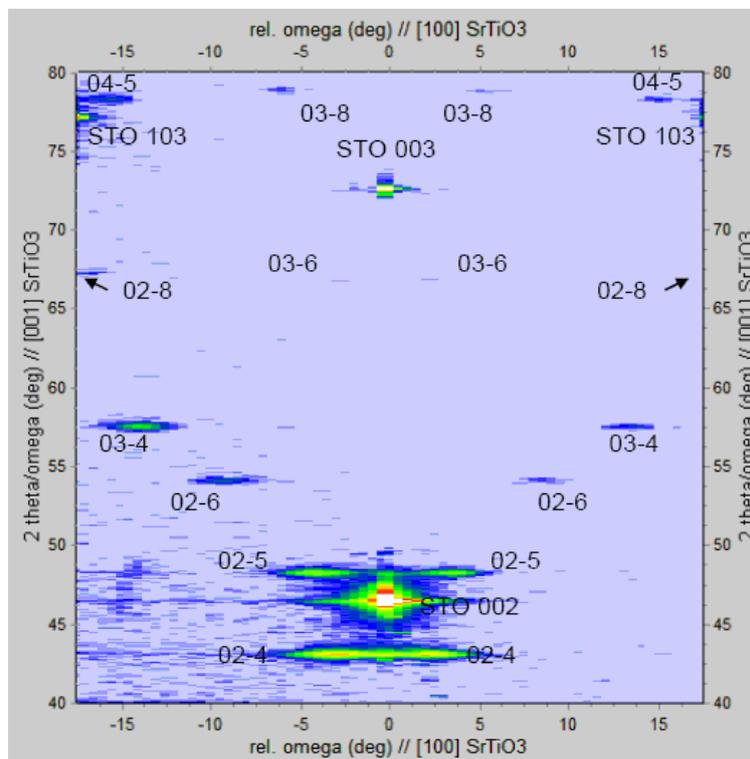


Figure 3.38 : Cartographie du réseau réciproque réalisée sur une grande zone de la couche de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(100)$ (l'angle 2θ est compris entre 40° et 80° et l'angle ω est compris entre -17° et 17°)

III. 2. 3. Désorientation des films par rapport aux substrats orientés (100)

Dans le but de visualiser la raie (025) sur un diffractogramme de rayons X en utilisant un diffractomètre « classique », nous avons désorienté les couches minces à analyser de 2.5° par rapport au plan (001) du substrat SrTiO_3 comme cela est déduit des résultats de DRX 4 cercles en mode haute résolution obtenus précédemment.

La [figure 3.39](#) montre le diffractogramme obtenu sur un film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(100)$ lorsque l'échantillon est désorienté de 2.5° . Nous pouvons constater que la famille du plan (025) est bien observée, ce qui confirme les résultats de DRX haute résolution. Il est à noter que ce plan (025) est visualisé sur toutes les compositions des films de solutions solides précédemment cités.

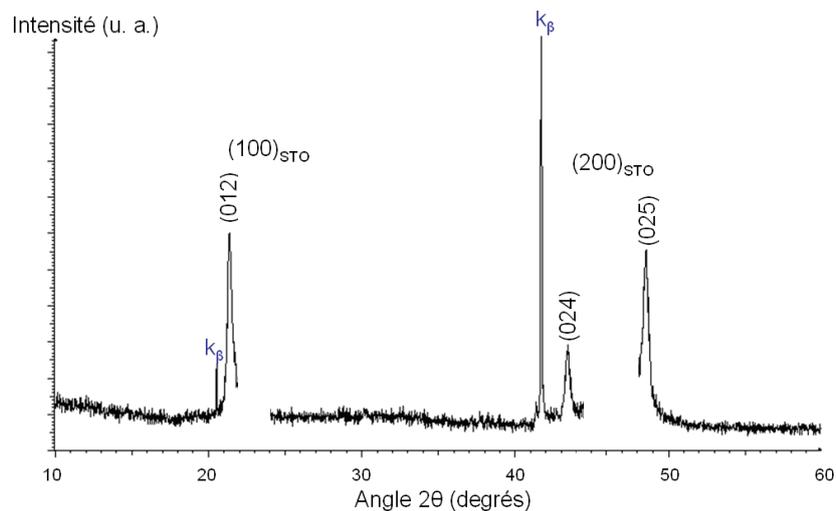


Figure 3.39 : Diffractogramme de rayons X obtenu en désorientant l'échantillon de 2.5° par rapport au plan (100) du substrat

III. 3. Résultats obtenus sur les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110)

III. 3. 1. Diffraction haute résolution

Un diffractogramme a été enregistré sur la couche de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(110)$ dans les mêmes conditions expérimentales que celui qui a été enregistré pour le film déposé sur $\text{SrTiO}_3(100)$. Le diffractogramme est montré sur la [figure 3.40](#). L'unité des intensités est également ajustée en échelle logarithmique.

Comme nous l'avons observé sur les diffractogrammes enregistrés dans le paragraphe II.2.3.1, l'orientation principale du film est le plan (001). Toutefois, sur ces diffractogrammes haute résolution, nous observons une raie supplémentaire au pied du pic (110) du substrat. Cette raie est attribuée au plan (212) de la couche. Ce résultat indique donc que les films sont orientés non seulement (001), mais également (212).

La figure 3.41 montre la RC du plan (004) du film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$. Cette allure de pic ne peut être expliquée qu'en convoluant deux raies de largeur et de formes différentes. L'une, majoritaire, qui correspond à la raie fine observée vers 13.8° , est composée de cristallites bien alignées entre elles. L'autre, qui correspond à la raie large superposée à la raie fine, est composée de cristallites alignées de façon plus aléatoires entre elles.

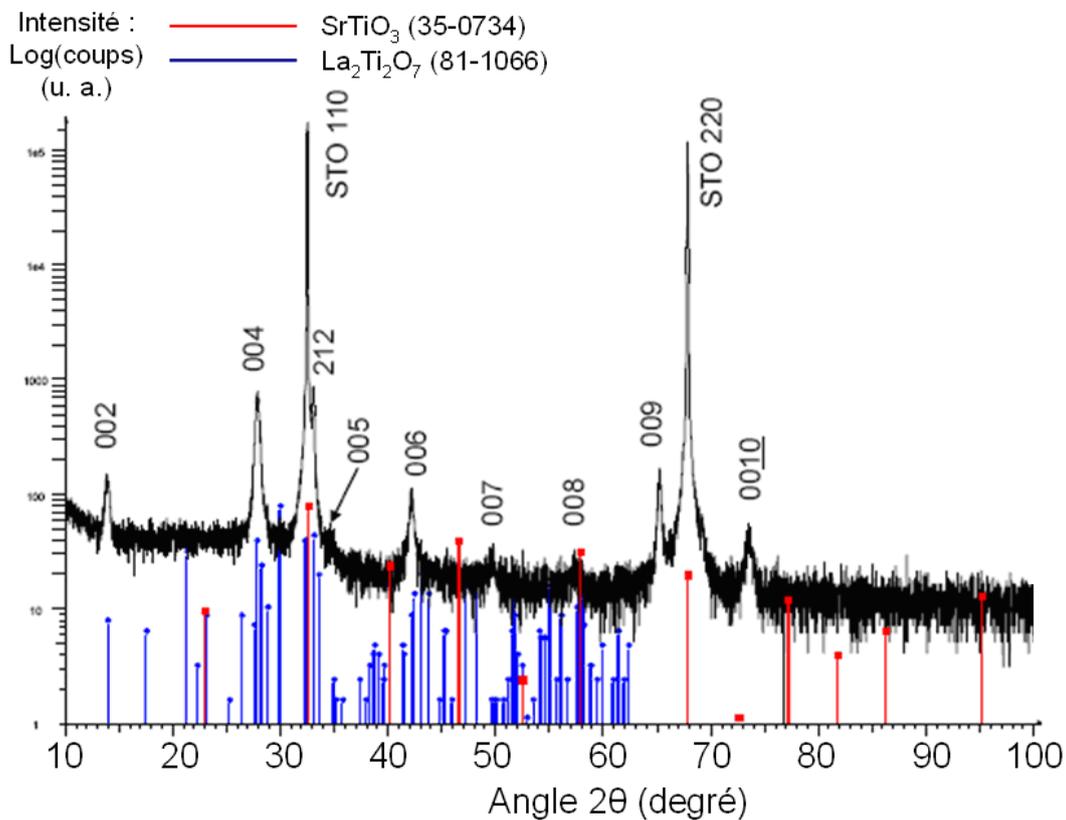


Figure 3.40 : Diffractogramme haute résolution obtenu sur un film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$

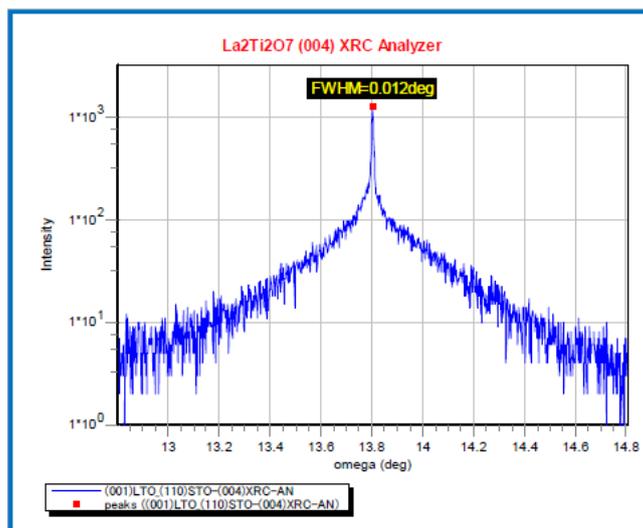


Figure 3.41 : RC réalisée sur la raie (004) du film La₂Ti₂O₇ déposé sur SrTiO₃(110)

Comme pour le film déposé sur SrTiO₃(100), l'enregistrement de diffractogrammes réalisés sur la couche et le substrat a également été effectué en faisant varier l'angle φ (φ-scan) afin d'établir les relations d'épitaxie entre la couche et le substrat. La figure 3.42 montre les diffractogrammes φ-scan obtenus autour du plan (220) du substrat et du plan (002) de la couche. Nous remarquons que l'écart angulaire entre les raies du plan (002) de la couche et les raies (220) du substrat est nul.

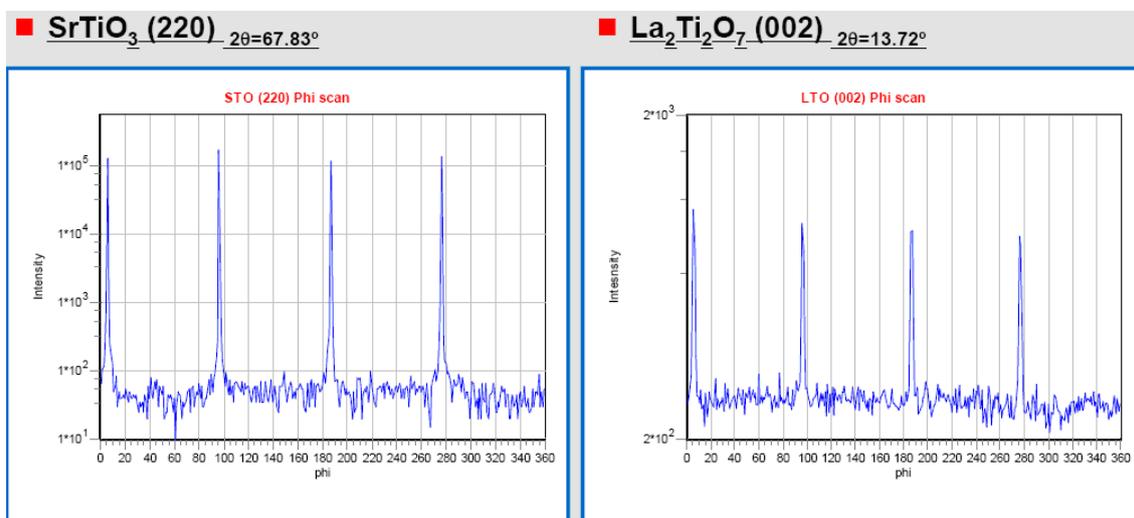


Figure 3.42 : Diffractogrammes φ-scan du plan (220) du substrat SrTiO₃(110) et du film La₂Ti₂O₇ déposé sur celui-ci

A ce stade de l'étude, nous pouvons alors conclure les relations suivantes :

- $(110)_{\text{SrTiO}_3} // (001)_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$ (pour la famille des cristallites orientées (001))
- $[001]_{\text{SrTiO}_3} // [100]_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$ ou $[1-10]_{\text{SrTiO}_3} // [010]_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$

Par ailleurs, le film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$ présente également deux familles distinctes de cristallites d'orientations différentes. Les cristallites orientées (212) ont été observées dans les mêmes conditions de désorientation (sur le même diffractogramme) que celles orientées (001) par rapport à la raie (110) du substrat, nous pouvons donc avancer la relation suivante :

- $(110)_{\text{SrTiO}_3} // (212)_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$ (pour la famille des cristallites orientées (212))

Une étude par la réalisation de cartographies de l'espace réciproque sera présentée dans le paragraphe suivant dans le but de déterminer les paramètres de maille et les éventuelles désorientations entre le plan (212) de la couche et le plan (110) du substrat. La [figure 3.43](#) illustre l'exemple de la relation existant entre le plan (001) de la couche et le plan (110) du substrat.

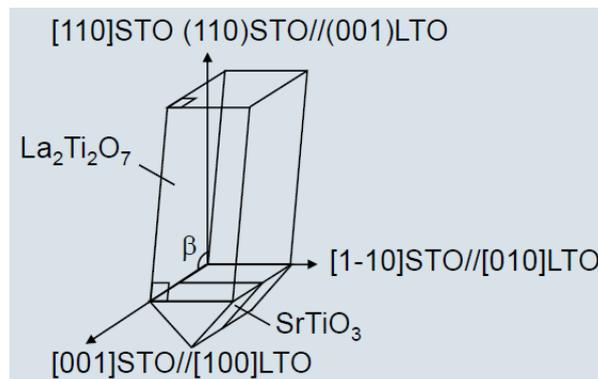


Figure 3.43 : Illustration de la relation existant entre le plan (001) de la couche et le plan (110) du substrat

III. 3. 2. Carte du réseau réciproque

La cartographie du réseau réciproque des différents nœuds (hkl) de la couche $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(110)$ est montrée sur la [figure 3.44](#). Les valeurs des vecteurs de diffraction q_z et q_x des différents nœuds (hkl) mesurées sont regroupées dans le [tableau 3.5](#).

Les valeurs de q_z et de q_x du nœud (009) ont permis de calculer le paramètre de maille c de la couche $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ensuite, la connaissance du paramètre de maille c permet de déterminer le paramètre de maille a en utilisant les valeurs des vecteurs de diffraction du nœud (409). La connaissance de ces deux paramètres de maille permet de déterminer l'angle β . La même opération est alors répétée pour calculer le paramètre b en utilisant les valeurs de q_z et de q_x du nœud (029), ensuite l'angle α est alors déduit. Les paramètres de maille de la couche de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur le substrat de $\text{SrTiO}_3(110)$ mesurés sont donc $a = 7.806 \text{ \AA}$, $b = 5.525 \text{ \AA}$, $c = 12.868 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90.0^\circ$.

Ces paramètres de maille indiquent que le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans un système orthorhombique sur ce type de substrat orienté (110). Mais comme nous l'avions mentionné dans le [chapitre I](#), paragraphe [III.2.1](#), ces composés à pérovskite en feuillet cristallisent dans une structure monoclinique pseudo-orthorhombique. Donc nous pouvons considérer que la structure de la couche pourrait rester monoclinique. La matrice de passage de la structure orthorhombique à la structure monoclinique nous indique alors que les paramètres de maille dans le « setting » monoclinique sont : $a = 7.806 \text{ \AA}$, $b = 5.525 \text{ \AA}$, $c = 13.015 \text{ \AA}$, $\beta = 98.62^\circ$.

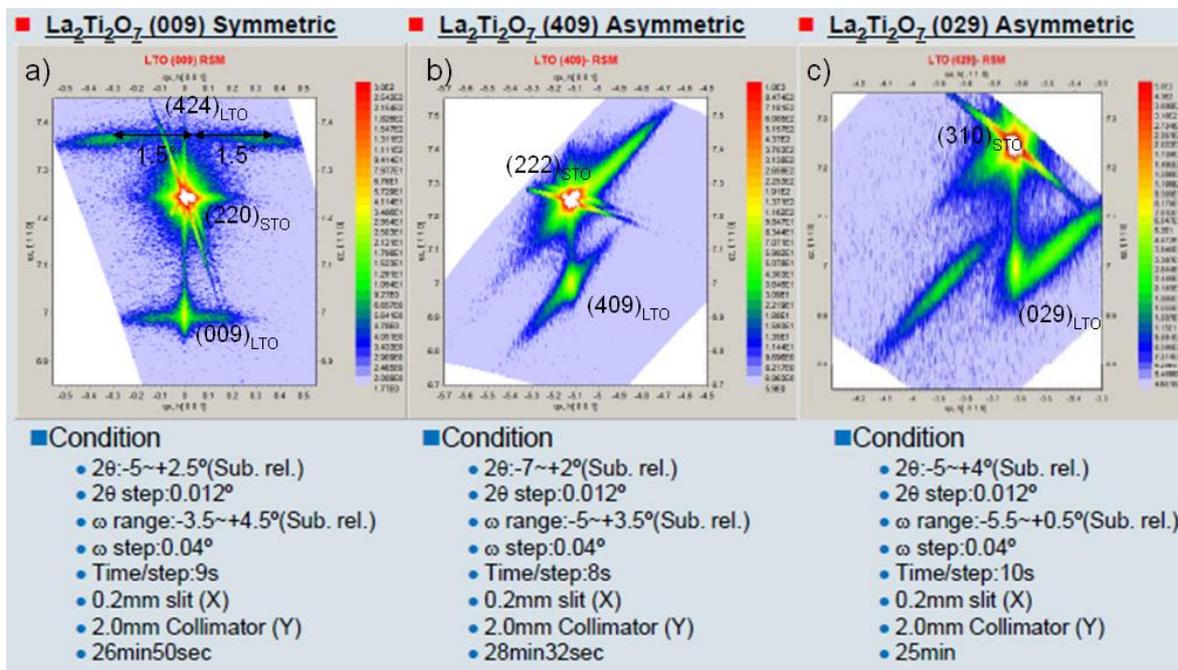


Figure 3.44 : Cartographie du réseau réciproque de la couche $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(110)$ a) nœud (009) b) nœud (409) c) nœud (029)

Nœuds (hkl)	q_x (\AA^{-1})	q_z (\AA^{-1})
(009)	0.00004	0.69947
(409)	-0.51237	0.69977
(029)	-0.36196	0.69928

Tableau 3.5 : Valeurs des vecteurs de diffraction q_x et q_z des nœuds (hkl) mesurées sur les différentes cartes de l'espace réciproque réalisée sur le film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$

Par ailleurs, nous remarquons que la tâche de diffraction du plan (009) du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est alignée avec celle du plan (220) du substrat. Ceci démontre que ces deux plans sont parfaitement parallèles et ne présentent pas de désorientation à l'interface couche/substrat. Par contre, nous remarquons également la présence des tâches de diffraction du plan (424) sous forme de deux pics « satellites » autour d'un pic central correspondant à celui du plan (220) du substrat. L'écart angulaire est environ de 1.5° pour chaque pic satellite par rapport au pic central. Ces résultats montrent donc que la désorientation de l'interface couche/substrat est de 1.5° pour la famille des plans (212) de la couche par rapport à celle des plans (110) du substrat. Pour obtenir l'intensité maximale provenant de la raie (212) de la couche, il faut donc désorienter celle-ci de 1.5° . Cette faible valeur de l'angle de désorientation montre que les plans $(110)_{\text{SrTiO}_3}$ sont presque parallèles avec les plans $(212)_{\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$.

III. 3. 3. Désorientation des films par rapport aux substrats orientés (110)

Dans le but de visualiser les raies (212) sur les films déposés sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(110)$ en utilisant un diffractomètre « classique », nous avons désorienté les couches minces à analyser de 1.5° par rapport au faisceau de rayons X incident.

Le diffractogramme obtenu sur le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$ est montré sur la [figure 3.45](#). Nous constatons que la famille du plan (212) est bien observée. La désorientation de la couche conduit à l'augmentation de l'intensité diffractée par la famille de plan (212) et à la diminution des intensités diffractées par les plans (001) de la couche et le plan (110) du substrat.

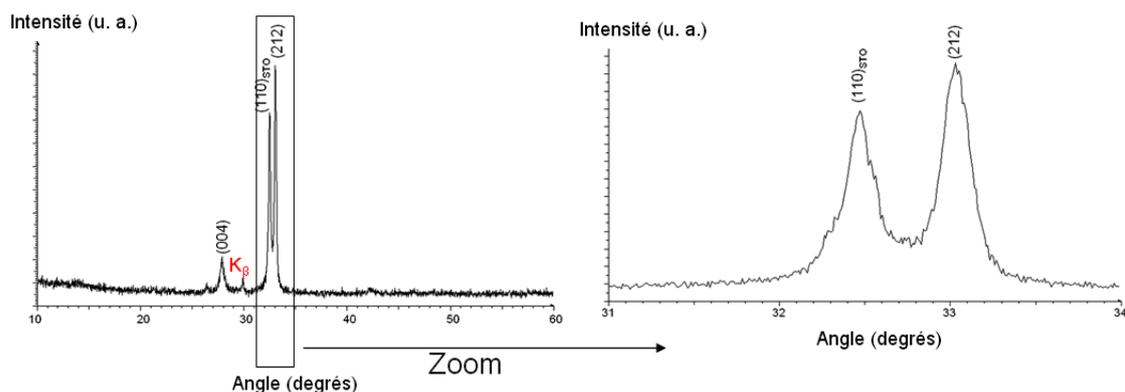


Figure 3.45 : Diffractogramme obtenu en désorientant le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$ de 1.5° par rapport au plan (110) du substrat

IV. Les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) déposées sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et $\text{SrTiO}_3(110)$

IV. 1. Cas des solutions solides déposées sur $\text{SrTiO}_3(100)$

Des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0, 0.5$ et 1), de $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0, 0.5$ et 1) et de $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0, 0.5, 0.8$ et 1) ont été déposées en couches minces sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100). Tous les films ont été élaborés à 950°C , le nombre de dépôt du gel étant égal à 1.

Les diffractogrammes des couches minces désorientées de 2.5° sont montrés sur la [figure 3.46](#). Nous pouvons remarquer que toutes les couches minces synthétisées présentent toutes les mêmes orientations préférentielles principales (012) et (025). Il est à noter que les composés $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'ont pas pu être stabilisés sur ce type de substrat. Les études structurales montrent que ces films présentent les mêmes caractéristiques que ceux présentés précédemment ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Ceci montre que sur le substrat de SrTiO_3 orienté (100), ces composés se déposent de façon identique structurellement.

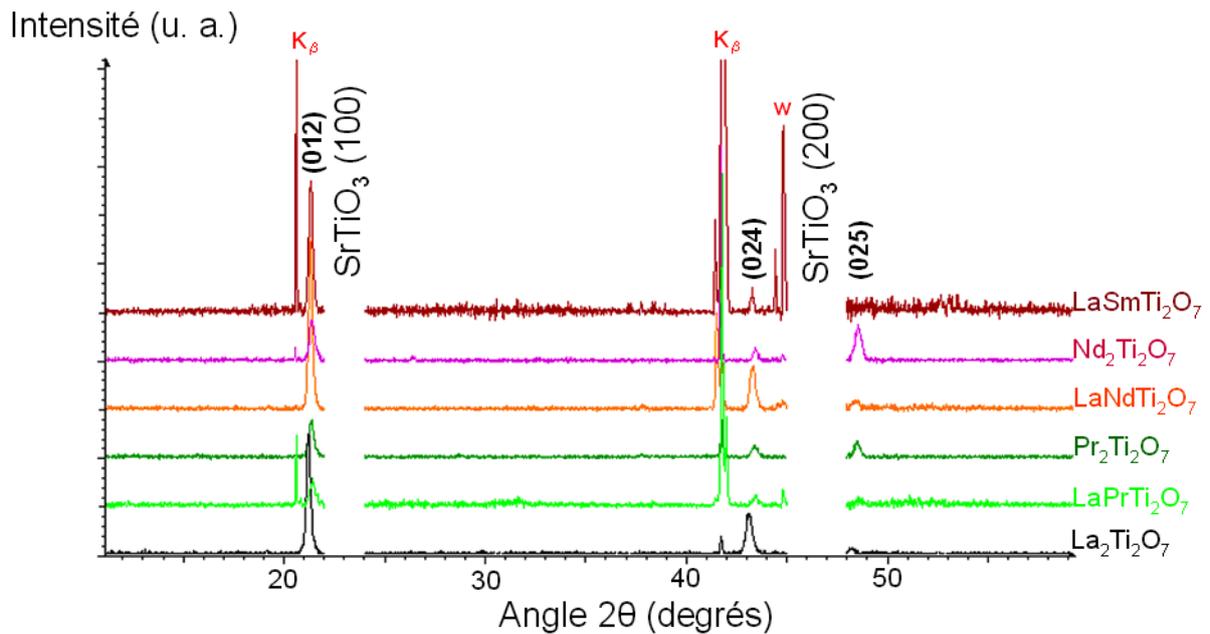


Figure 3.46 : Diffractogrammes des couches minces (1D) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0.5$ et 1), de $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0.5$ et 1) et de $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0.5$) synthétisées à 950°C sur les substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$

IV. 2. Cas des solutions solides déposées sur $\text{SrTiO}_3(110)$

Des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0, 0.5$ et 1), de $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0, 0.5$ et 1) et de $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0, 0.5, 0.8$ et 1) ont été déposées sous forme de couches minces sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110). Tous ces films sont synthétisés à une température de 950°C , le nombre de dépôt du gel étant égal à 1.

Les diffractogrammes des couches minces synthétisées sont montrés sur la [figure 3.47](#). Contrairement aux dépôts réalisés sur $\text{SrTiO}_3(100)$, il est à noter que les composés $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont pu être stabilisés sur ces substrats.

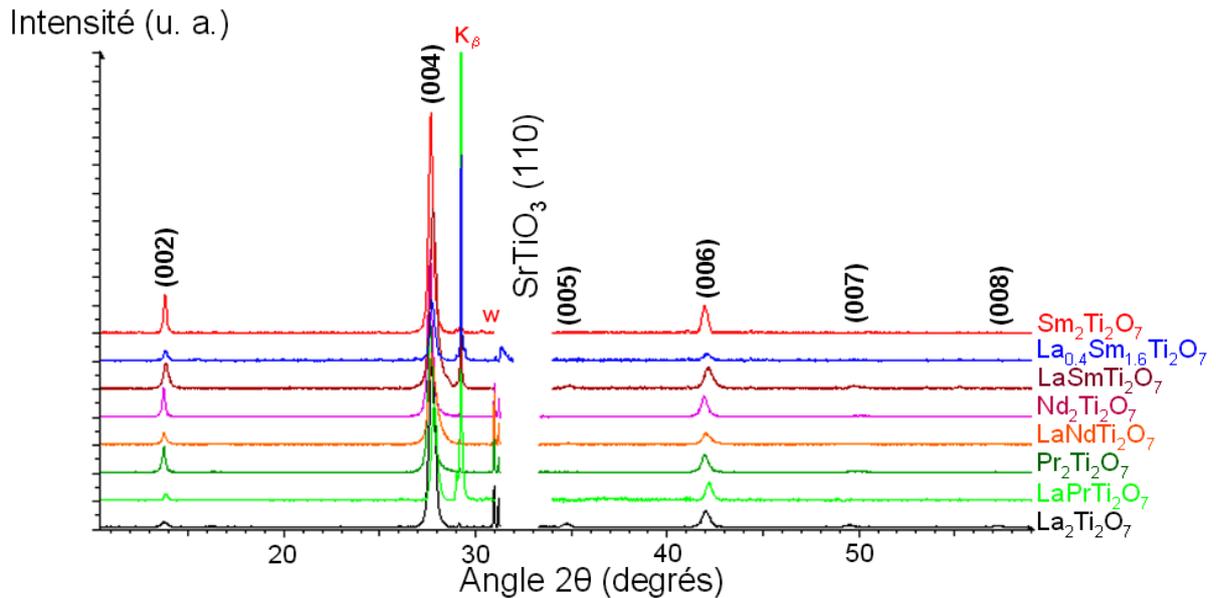


Figure 3.47 : Diffractogrammes des couches minces (1D) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0.5$ et 1), de $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0.5$ et 1), de $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $x = 0.5, 0.8$) et de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées à 950°C sur les substrats de SrTiO_3 orientés (110)

Nous pouvons constater que les couches minces présentent toutes la même orientation préférentielle principale, à savoir l'orientation (001). La présence de l'orientation (212) a été observée sur tous les films en les désorientant, sauf sur le film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$, ceci sera discuté dans le paragraphe suivant. Par ailleurs, nous avons constaté que les résultats structuraux obtenus sur les substrats dopés sont similaires à ceux obtenus sur les substrats non dopés.

IV. 3. Cas particulier du film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3(110)$

L'orientation (110) du substrat a permis la stabilisation du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans une structure pérovskite en feuillet (cf. [figure 3.47](#)), alors qu'il possède une structure pyrochlore à l'état massif. Dans la littérature, il a été montré que la stabilisation de ce composé à l'état massif dans une structure pérovskite n'était possible que lorsqu'il était synthétisé sous haute pression (pour une température de 1390°C sous une pression de 54 kbar) [[Bondarenko1998](#), [Bocquillon1971](#)]. Le résultat que nous avons obtenu est important, car il montre qu'il est possible de stabiliser la phase pérovskite en feuillet du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme de couches minces lorsque la structure et les contraintes exercées par le substrat sont adaptées. A l'état massif, la structure cubique du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ conduit, par

définition, à l'inexistence de la ferroélectricité. Il apparaît donc particulièrement intéressant d'étudier cette propriété lorsque cet oxyde se présente sous forme de couche mince.

Dans le cadre de l'étude structurale, nous avons également enregistré un diffractogramme lorsque le film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est désorienté de 1.5° par rapport au plan (110) du substrat (cf. [figure 3.48](#)). Nous constatons que la raie provenant du plan (212) n'apparaît pas. Néanmoins, une orientation différente de celle de la famille du plan (001) est observée. Il s'agit d'une famille de plan conduisant à une diffraction à $30,5^\circ$. Cette raie est attribuée à la famille des plans (21-2) ou (211). Des mesures par diffraction de rayons X 4 cercles en mode haute résolution restent à entreprendre afin de confirmer ou infirmer cette orientation.

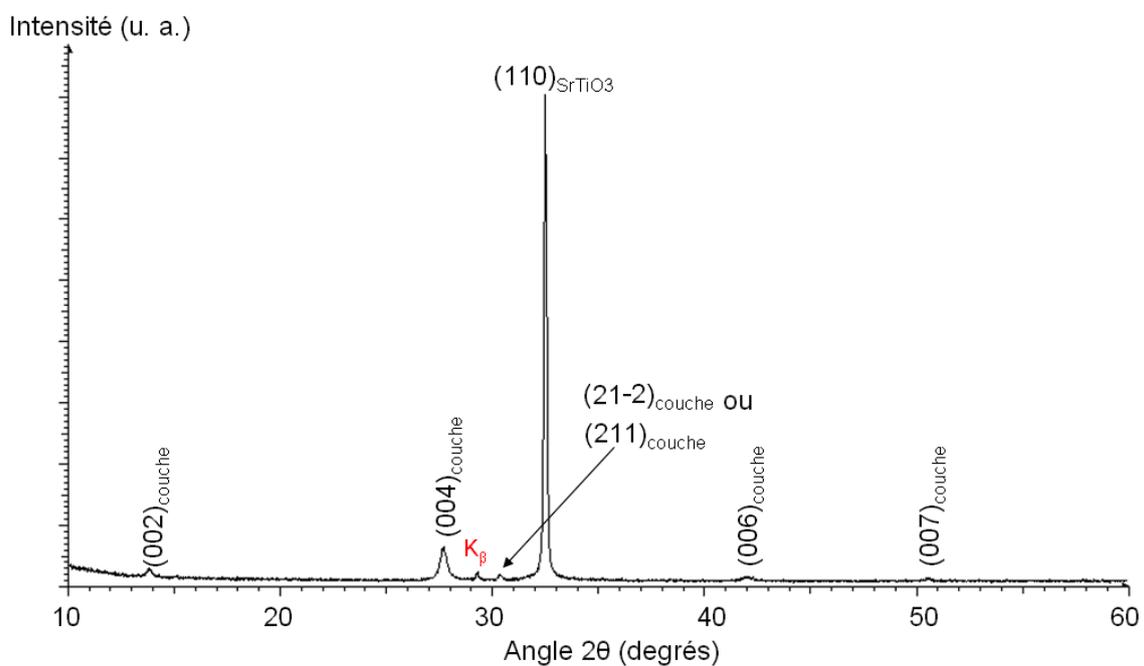


Figure 3.48 : Diffractogramme obtenu en désorientant le film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de 1.5° par rapport au plan (110) du substrat $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

Afin de comprendre la nature différente de la deuxième orientation observée dans le cas des films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons enregistré des diffractogrammes sur des couches de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ et désorientées de 1.5° par rapport au plan (110) du substrat. Nous constatons que le film de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$ présente une deuxième orientation (212) comme le film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, alors que le film $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une orientation (212) comme le film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et une autre orientation (21-2) ou (211) comme le film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

La nature de ces orientations supplémentaires peut s'expliquer par les contraintes induites par le substrat dans le film afin qu'il s'adapte au mieux. Cette contrainte peut être calculée théoriquement en considérant les désaccords de maille (mismatch) δ et δ' qui existent entre les paramètres de maille de l'oxyde à l'état massif et ceux du substrat. Sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110), les relations sont :

$$\delta = \frac{2a_{\text{STO}} - a_c}{2a_{\text{STO}}}, \quad \delta' = \frac{a_{\text{STO}}\sqrt{2} - b_c}{a_{\text{STO}}\sqrt{2}}$$

Dans ces formules, les paramètres de maille de l'oxyde déposé et du substrat sont notés respectivement (a_c , b_c) et (a_{STO} , b_{STO}). Le [tableau 3.6](#) regroupe les valeurs de désaccord de maille théoriques calculées (en pourcentage) sur les différents échantillons élaborés sur SrTiO_3 orienté (110). Plus la valeur de δ est faible, plus la contrainte exercée par le substrat sur le film est faible.

Films sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$	δ (paramètre a)	δ' (paramètre b)
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	-0,020%	-0,474%
$\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$	0,653%	0,010%
$\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$	0,921%	0,289%
$\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$	1,170%	0,543%
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1,196%	0,525%
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1,859%	1,077%
$\text{La}_{0,4}\text{Sm}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1,864%	1,166%
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2,521%	1,815%

Tableau 3.6 : Valeurs de désaccords de maille entre les oxydes $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) et le substrat SrTiO_3 orienté (110)

Ces valeurs de désaccord de maille montrent que les contraintes induites par le substrat dans le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont plus élevées que celles induites dans le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en raison du désaccord de maille plus important. Elles sont également plus importantes dans le cas des films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que dans le cas des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Il semblerait donc que les contraintes exercées par les substrats dans les couches jouent un rôle essentiel sur les orientations cristallographiques supplémentaires observées sur les diffractogrammes.

Des études plus approfondies restent à entreprendre afin de comprendre les relations existant entre la nature de l'orientation secondaire des couches et les valeurs de désaccord de maille de ces mêmes films.

Conclusion :

Après avoir rappelé ce qu'est une couche mince, ce chapitre a dans une première partie présenté différentes techniques de fabrication de films, classés dans les « catégories » des dépôts physiques en phase vapeur « PVD », des dépôts chimiques en phase vapeur « CVD » et des dépôts par solution chimique « CSD ». Cette dernière regroupe la technique de spin-coating, qui a été utilisée au cours de ce travail pour fabriquer nos couches. Dans une deuxième partie, l'étude menée pour optimiser les conditions de synthèse des couches minces est détaillée. Les premiers dépôts ont montré que le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pouvait être déposé sur des substrats de silicium lorsque la température de synthèse était inférieure à 1000°C . Au delà de cette température, le silicium diffuse dans les couches. Sur les substrats de SrTiO_3 , l'étape d'optimisation a permis de fixer la température de synthèse des couches à 950°C pour un dépôt réalisé en une étape. La troisième partie de ce chapitre présente les études structurales menées sur les solutions solides déposées sur les substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Ces études ont permis d'expliquer les orientations préférentielles observées sur les couches selon l'orientation des substrats ainsi que leur mosaïcité. Sur $\text{SrTiO}_3(100)$, les films sont orientés (012) ; alors que sur $\text{SrTiO}_3(110)$, les films sont orientés (001). Enfin, dans la dernière partie, les études de la texture des couches minces ainsi que les cartes du réseau réciproque sont présentées. Ces résultats sont accessibles par l'utilisation d'un diffractomètre de rayons X 4 cercles en mode haute résolution. Grâce à ces études, de nouvelles orientations secondaires ont pu être mises en évidence dans ces films, à savoir les orientations (025) et (212) ((-212) ou (211) dans le cas du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) qui correspondent respectivement aux couches déposées sur les substrats de $\text{SrTiO}_3(100)$ et de $\text{SrTiO}_3(110)$. La mise en évidence des orientations secondaires correspondant aux plans (212), (-212) et (211) sur les films déposés sur $\text{SrTiO}_3(110)$ s'avère être capitale dans l'étude des propriétés ferroélectriques locales par microscopie à champ proche (cf. chapitre suivant).

Chapitre IV

Mesures électriques sur les couches minces

Ce chapitre est consacré aux mesures électriques réalisées sur les solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) déposées en couches minces. Il est principalement axé sur les mesures réalisées à l'échelle locale par microscopie à champ proche. Après une première partie présentant quelques résultats obtenus à l'échelle macroscopique, une étude plus poussée à l'échelle locale est ensuite menée par microscopie à sonde atomique en mode piézoréponse. En effet, cette technique utilisée en mode imagerie ou en mode spectroscopique (obtention de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux) permet d'accéder aux propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des films (propriétés de basculement des domaines, activité piézoélectrique, ...) à l'échelle du nanomètre. Les résultats obtenus sur des substrats conducteurs de $SrTiO_3-Nb(100)$ et $SrTiO_3-Nb(110)$ sont successivement présentés.

I. Mesures électriques macroscopiques réalisées sur les couches minces

I. 1. Principe

Les mesures ferroélectriques macroscopiques effectuées sur nos couches minces de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) déposées sur $SrTiO_3-Nb(100)$ et $SrTiO_3-Nb(110)$ ont été réalisées en utilisant un appareil commercial Radiant Technologie pour lequel la tension maximale pouvant être appliquée est de $\pm 4000V$. La mesure de la polarisation rémanente, du champ coercitif et de tout autre paramètre pertinent d'un matériau sous forme de couche mince nécessite la connaissance de la surface de l'électrode supérieure et de l'épaisseur de la couche. Ceci est directement lié aux relations qui permettent de déterminer la polarisation et le champ électrique lors d'une mesure faisant appel à un circuit Sawyer-Tower par exemple [[Sawyer1930](#)]. Les relations mises en jeu sont les suivantes :

$$P = \frac{V_y * C_0}{S} , E = \frac{V_x}{d}$$

où « P » représente la polarisation mesurée, « E » représente le champ mesuré, « d » indique l'épaisseur de la couche mesurée (cm), « S » est la surface de l'électrode supérieur (cm²), C_0 est la capacité de référence du circuit (μF), « V_x » et « V_y » sont les tensions de mesure aux bornes x et y de l'appareil de mesure (V).

Dans le cas de l'appareil Radiant Technologie, les mesures font appel à un montage « masse virtuelle ». Dans ce montage, le condensateur de référence est remplacé par un amplificateur opérationnel A_1 , comme l'indique la [figure 4.1](#). Ce montage présente l'avantage d'éviter le « back voltage » à l'échantillon ferroélectrique, car sa tension d'entrée différentielle ϵ est considérée comme nulle (cas où A_1 est idéal). La [figure 4.1](#) représente un schéma simplifié d'un montage « masse virtuelle », d'un circuit Sawyer-Tower et une illustration d'un échantillon en couche mince.

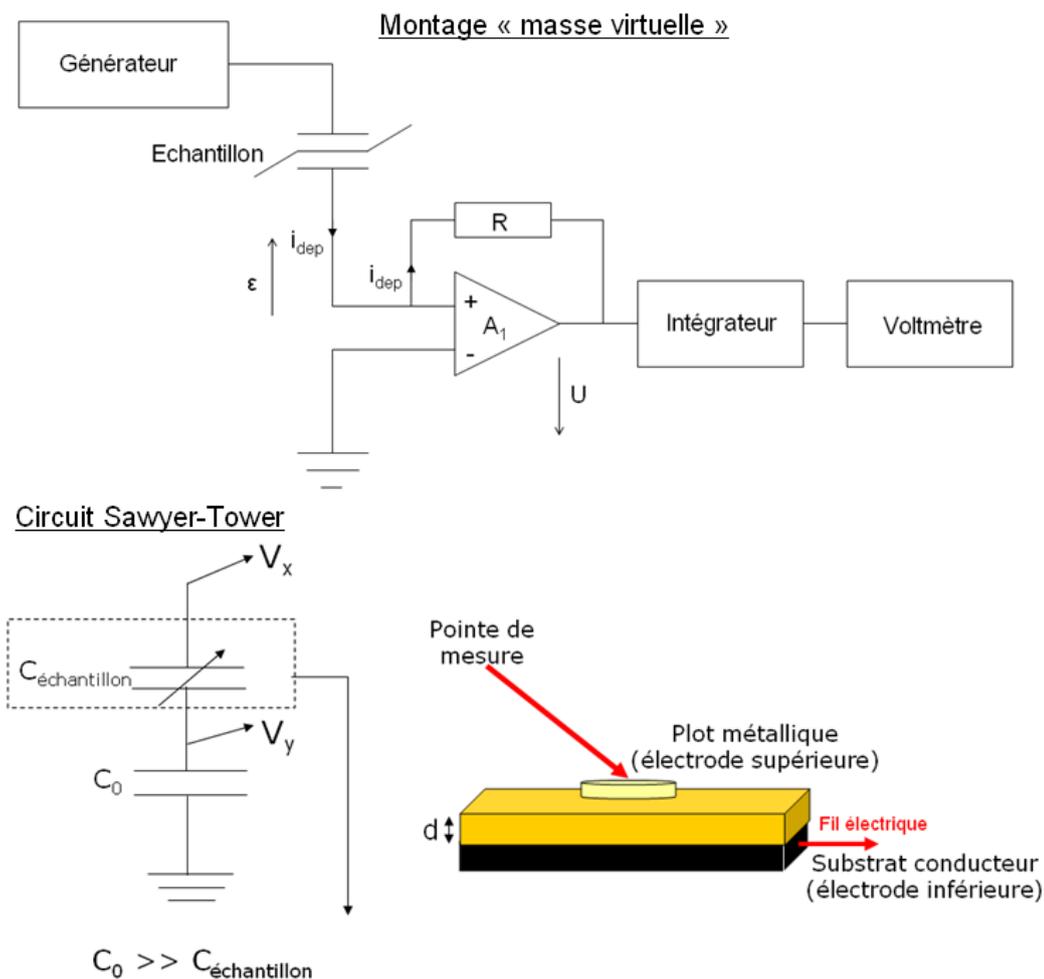


Figure 4.1 : Schéma simplifié d'un montage « masse virtuelle », d'un circuit Sawyer-Tower et illustration d'un échantillon en couche mince

L'électrode inférieure peut être une couche métallique conductrice ou un substrat conducteur. Dans notre cas, il s'agit d'un substrat conducteur de SrTiO_3 dopé au niobium (avec un pourcentage atomique de 1.4%). L'électrode supérieure de mesure peut être un plot métallique de forme circulaire, carrée, rectangulaire,... Dans notre cas, nous avons employé

des électrodes d'or déposées à la surface de la couche par évaporation thermique, l'appareil utilisé étant un évaporateur thermique de marque Edwards Auto 306. Les dépôts sont réalisés en utilisant un masque qui permet d'obtenir des électrodes d'une taille égale à $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$, soit une superficie de $6.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. L'épaisseur des couches est estimée à $0.18 \mu\text{m}$ comme cela a été mesuré lors d'une étude effectuée par MEB dans le chapitre précédent (cf. [chapitre III](#), paragraphe [II.2.5](#)).

I. 2. Mesures réalisées sur les couches déposées sur SrTiO_3 dopé niobium

I. 2. 1. Résultats obtenus sur les films déposés sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$

Les propriétés ferroélectriques macroscopiques des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.5, 1$), $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.5, 1$) et $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.5$) déposées en couches minces sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ ont été mesurées. Plusieurs mesures ont été effectuées en considérant plusieurs électrodes déposées aux différents endroits sur la surface de l'échantillon. La fréquence appliquée pour l'ensemble des mesures est de 1 kHz. La [figure 4.2](#) montre l'allure typique des cycles d'hystérésis obtenus sur ces composés. Comme nous pouvons le constater, ils présentent une forme plutôt « arrondie » traduisant un effet non-linéaire dans les cycles $P(E)$.

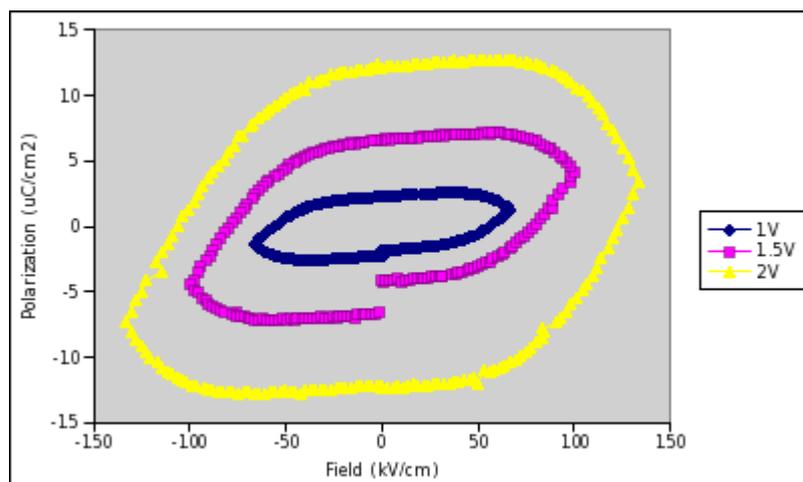


Figure 4.2 : Cycles d'hystérésis typiques obtenus sur le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ pour des tensions appliquées égales à 1V, 1.5V et 2V

La forme particulière des cycles d'hystérésis enregistrés peut être expliquée par :

- Les films mesurés ne sont pas saturés, la valeur de la tension maximale appliquée n'est pas assez élevée. En effet, pour des tensions supérieures appliquées, des « claquages » de film sont alors observés. C'est-à-dire que la portion du matériau isolant sondée est altérée et devient conductrice. Pour des valeurs de tensions appliquées inférieures aux tensions de « claquage », nous avons constaté une augmentation significative des valeurs de champ coercitif et de la polarisation rémanente avec la tension. Ces variations confirment donc que la tension de saturation n'est pas atteinte avec le dispositif de mesure utilisé.
- La présence de courant de fuite causée par l'existence probable de défauts dans les matériaux.
- La nature de l'électrode inférieure peut également jouer un rôle sur l'allure des cycles. De tels cycles de forme « arrondie » peuvent donc être observés sur des substrats de SrTiO₃ dopé. En effet, la conduction de ces substrats (sous forme d'oxyde) est plus faible par rapport à une électrode de platine (substrat métallique), ces films peuvent donc induire un effet de non-linéarité dans la mesure du cycle P(E).

A partir de ces considérations, nous avons relevé les valeurs de la polarisation rémanente et du champ coercitif des échantillons à la température ambiante pour des valeurs de tensions appliquées légèrement inférieures aux tensions de « claquage ». Toutefois, il nous est apparu très difficile de réaliser une étude comparative entre les différents échantillons dans le sens où la tension de polarisation de saturation n'est pas atteinte, les cycles d'hystérésis enregistrés ayant été obtenus avec des valeurs de tensions maximales différentes et inférieures à la tension de saturation. Néanmoins, l'obtention de cycles d'hystérésis qui évoluent avec la tension appliquée permet de montrer la non-linéarité des cycles P(E) de tous nos échantillons déposés sur des substrats de SrTiO₃-Nb(100), ce qui pourrait traduire le caractère ferroélectrique de nos films.

I. 2. 2. Résultats obtenus sur les films déposés sur les substrats de SrTiO₃-Nb(110)

Les propriétés ferroélectriques macroscopiques P(E) des couches minces de (La_{1-x}Pr_x)₂Ti₂O₇ (x = 0, 0.5, 1), de (La_{1-x}Nd_x)₂Ti₂O₇ (x = 0.5, 1) et de (La_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇ (x = 0.5, 0.8) déposées sur SrTiO₃-Nb(110) ont également été mesurées. Les conditions de mesure sont identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent. Les mesures réalisées

conduisent, comme précédemment, à des cycles de forme « arrondie » pour tous les films étudiés. A titre d'exemple, la [figure 4.3](#) montre l'allure des cycles d'hystérésis obtenus sur le composé $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ pour des tensions appliquées entre 1V et 3V.

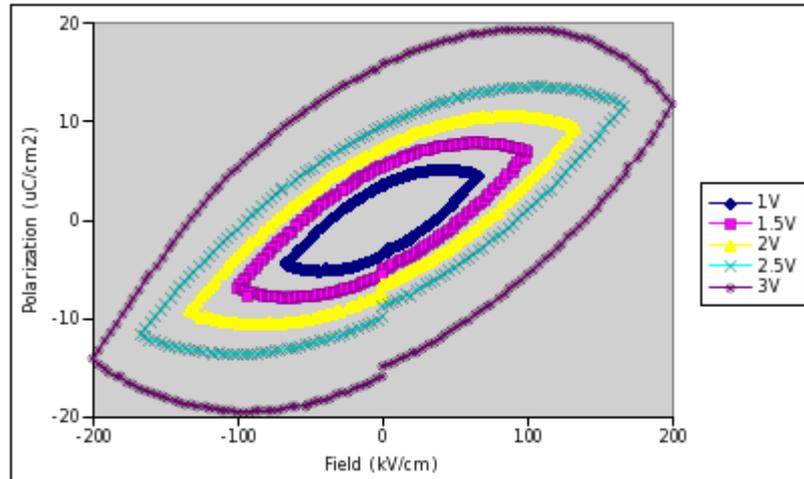


Figure 4.3 : Cycles d'hystérésis typiques obtenus sur le composé $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ pour des tensions appliquées comprises entre 1V et 3V

Comme pour les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$, nous observons la présence d'un cycle d'hystérésis de forme « arrondie ». De plus, la tension de « claquage » des films observée est également fonction de la nature du film. Il nous est donc également difficile de réaliser une étude comparative entre ces différents échantillons dans le sens où la tension de polarisation de saturation n'est pas atteinte non plus.

En conclusion, nous pouvons constater que tous les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ et $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ présentent un caractère non-linéaire dans les cycles P(E) et pourraient traduire donc un caractère ferroélectrique. Nous allons chercher à étudier de manière plus approfondie ce caractère ferroélectrique dans le paragraphe suivant en réalisant des mesures électriques locales (architecture des domaines et propriétés de basculement) par microscopie à champ proche.

II. Mesures électriques locales réalisées sur les couches minces

II. 1. La microscopie à champ proche

II. 1. 1. Bref historique

La microscopie à champ proche (ou microscopie à sonde locale) est une technique de caractérisation non-destructive et de haute résolution. En effet, elle permet d'étudier certaines caractéristiques ou propriétés de matériaux jusqu'à l'échelle atomique. L'histoire des microscopies commence au XV^{ème} siècle, avec la découverte de la loupe. C'est au XVII^{ème} siècle que naît le premier microscope optique grâce à Van Leeuwenhoek. Depuis, la nécessité d'observer les matériaux à une échelle de plus en plus petite et résolue, requiert la mise sur le marché de microscopes de plus en plus sophistiqués. En effet, la résolution des microscopes optiques est limitée par la « limite de diffraction » de la longueur d'onde de la source utilisée, ceci ayant été démontré par le physicien Abbe en 1873 [[Abbe1873](#)]. Afin d'augmenter la résolution des microscopes, la diffraction des photons est alors remplacée par celle des électrons, et c'est ainsi que naît la microscopie électronique dans les années 1940 [[Borries1940](#)]. Enfin, c'est en 1982 que naît une nouvelle microscopie à très haute résolution appelée la microscopie à champ proche. Celle-ci permet en outre de s'affranchir des limites de résolution en plaçant une sonde localisée à la surface de l'échantillon. C'est aux physiciens Binnig et Rohrer qu'on doit cette découverte à travers la microscopie à effet tunnel (STM), technique permettant l'étude de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, ce qui leur vaut le prix Nobel de physique en 1986. Le développement de cette technique dans les années qui suivirent permet alors de mettre au jour la microscopie à force atomique (AFM) en 1986 [[Binnig1986](#)], cette technique permet alors d'observer des échantillons isolants jusqu'à l'échelle atomique via l'interaction d'une pointe et de la surface de l'échantillon. Elle permet également de mesurer de multiples grandeurs physiques, comme la force, le courant, la capacité, etc....

Dans notre cas, nos échantillons ont été caractérisés par la microscopie à force atomique et par son mode piézoréponse (ou microscopie à force piézoélectrique) opérant en mode contact. Une présentation détaillée de ces techniques a été faite dans une thèse soutenue récemment au laboratoire [[Ferri2008a](#)]. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons donc brièvement ces techniques qui ont fait l'objet des études ultérieures.

II. 1. 2. La microscopie à force atomique

II. 1. 2. 1. Principe

La microscopie à force atomique est une technique non destructrice, elle permet d'observer la morphologie de surface des matériaux. Le principe de cette technique repose sur la mesure de forces d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité libre d'un levier et la surface de l'échantillon à étudier. La [figure 4.4](#) montre un schéma simplifié d'un microscope à force atomique (ce schéma est basé sur le microscope utilisé au laboratoire).

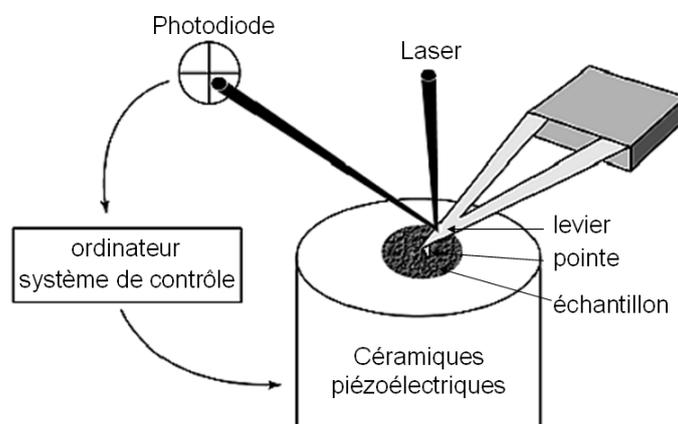


Figure 4.4 : Schéma simplifié d'un microscope à force atomique

L'échantillon est placé sur le porte-échantillon (ou tube) constitué de céramiques piézoélectriques. La sonde constituée du levier et de la pointe est alors placée à la surface de l'échantillon à analyser. Pour obtenir une image de la surface de l'échantillon, un faisceau laser est dirigé sur l'extrémité libre du levier sous lequel se trouve la pointe, puis réfléchi sur une photodiode à quatre quadrants, cette dernière étant reliée à un système de contrôle informatisé. Via les céramiques piézoélectriques, l'échantillon est déplacé dans son plan suivant x et y (plan parallèle à la surface de l'échantillon). Au cours du balayage, la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est maintenue constante grâce au déplacement vertical du tube piézoélectrique, déplacement imposé par une boucle de contre-réaction à laquelle une consigne de force a été préalablement définie (acquisition d'images à force constante). Dans le cas du mode contact (celui que nous avons utilisé dans nos études), cette force est répulsive. La distance entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon est d'environ 0.5 nm. Le déplacement en z des céramiques piézoélectriques représente alors les

variations de la hauteur à la surface de l'échantillon. Le système informatique permet alors de convertir ces données en imagerie.

II. 1. 2. 2. La sonde

L'élément essentiel qui équipe le microscope à force atomique est la sonde. Celle-ci doit être la plus sensible possible afin qu'elle puisse détecter la grandeur physique voulue au cours de l'analyse. La [figure 4.5](#) représente schématiquement une sonde.

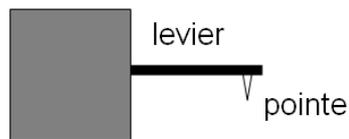


Figure 4.5 : représentation d'une sonde

La pointe fixée à l'extrémité libre du levier est de faible dimension afin de conduire à la résolution optimale de la surface de l'échantillon. Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe (appelée apex) est fréquemment compris entre 10 nm et 50 nm [\[Ferri2008a\]](#). De manière générale, les caractéristiques (forme, taille, nature chimique) de la pointe varient selon la nature des forces d'interaction mises en jeu. Ces pointes peuvent être de forme tétraédrique ou conique. Les pointes sont généralement en diamant, en silicium monocristallin ou dopé, ou en nitrure de silicium (Si_3N_4). Les pointes peuvent également être recouvertes d'un revêtement métallique qui permet d'entreprendre des mesures électriques. C'est le cas par exemple des mesures électriques réalisées au cours de ce travail, qui ont requis l'emploi de pointes de Si_3N_4 recouvertes de 25 nm environ de platine-iridium.

Le levier est un matériau flexible, constitué généralement en silicium ou nitrure de silicium. Sa longueur est généralement comprise entre 100 μm et 500 μm , alors que sa largeur est de quelques micromètres. Celui-ci est caractérisé par sa fréquence de résonance, sa constance de raideur et sa résistivité électrique. Ces paramètres sont choisis en fonction de la nature des forces à mesurer et du type d'échantillon à analyser. Un levier à forte constante de raideur est requis pour étudier les surfaces fragiles (mode non-contact), alors qu'un levier à faible constante de raideur est utilisé pour les surfaces dures (mode contact).

II. 1. 3. La microscopie à force piézoélectrique

La microscopie à force piézoélectrique (PFM), appelée également microscopie à force atomique en mode piézoréponse, est une technique dérivée de la microscopie à force atomique [Ferri2008b, Legrand2007]. Elle opère en mode contact et permet d'étudier les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques des échantillons à l'échelle nanométrique. Sa découverte est attribuée à *Franke* et *Weihnacht* en 1995 [Franke1995]. Son principe est basé sur la détection de la vibration mécanique locale de la surface de l'échantillon sous l'action d'une tension alternative excitatrice externe. Ainsi, le PFM permet d'imager les domaines ferroélectriques et d'enregistrer des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux via son outil spectroscopique.

Mode imagerie :

En mode imagerie, la technique PFM permet d'accéder à l'architecture et à l'amplitude de vibration des domaines ferroélectriques, l'image enregistrée étant liée à la déformation vibrationnelle locale de la surface induite par l'application d'un signal alternatif de la forme $V = V_{ac} \cdot \cos(\omega t)$. Cette tension est appliquée entre la pointe conductrice du microscope et l'électrode inférieure de l'échantillon (le substrat conducteur dans notre cas). Sous l'effet de la tension appliquée, l'échantillon piézoélectrique se met alors à osciller à la même fréquence que celle de la tension alternative appliquée. Les oscillations mécaniques sont alors transmises à la photodiode et amplifiées par l'intermédiaire d'une amplification à détection synchrone reliée à un ordinateur. Le signal PFM est alors détecté, il est du type $A \cos(\Phi)$, où Φ représente la différence de phase entre le signal alternatif exciteur et le signal PFM issu de la détection synchrone, alors que A correspond à l'amplitude du signal PFM.

La phase Φ de la réponse électromécanique de la surface de l'échantillon permet d'accéder à la direction et au sens du vecteur de polarisation du domaine ferroélectrique sondé. Ainsi, lorsque $\Phi = 0^\circ$, les deux signaux (de référence et en sortie de la détection synchrone) sont en phase, le vecteur de polarisation du domaine sondé est alors dirigé vers l'électrode inférieure (substrat) de façon perpendiculaire au plan de la surface. Lorsque $\Phi = 180^\circ$, les deux signaux sont en opposition de phase, le vecteur de polarisation est alors dirigé vers la pointe et perpendiculairement au plan de la surface. La [figure 4.6](#) illustre la direction du vecteur de polarisation pour les deux valeurs de phase Φ (0° et 180°). Enfin, lorsque la valeur de Φ est différente de 0° et 180° , cela suppose que le vecteur de polarisation est dirigé dans une

direction de l'espace autre que celle qui est normale à la surface de l'échantillon. Dans le cas où $\Phi = 90^\circ$ ou 270° , le vecteur de polarisation se situe alors dans le plan de l'échantillon.

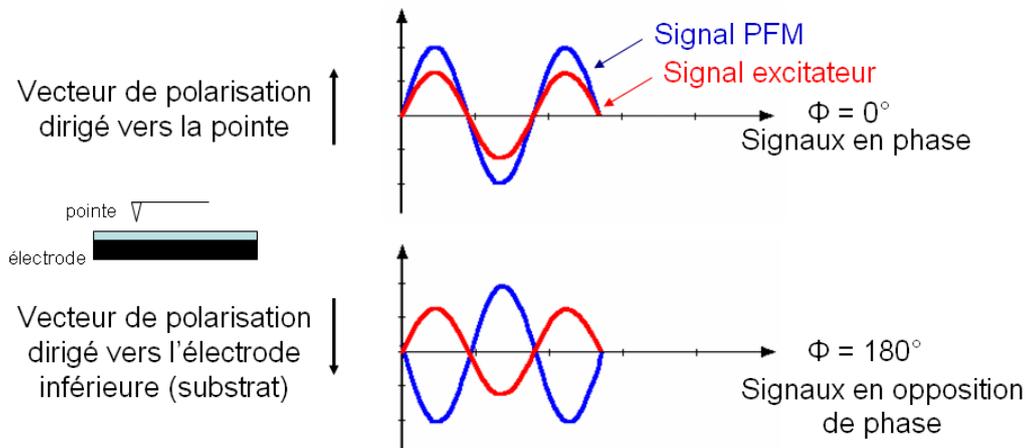


Figure 4.6 : Illustration du sens du vecteur de polarisation pour $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 180^\circ$

L'amplitude de la piézoréponse A reflète l'activité électromécanique locale du domaine ferroélectrique sondé sous la pointe. L'amplitude du signal piézoélectrique mesurée est proportionnelle au coefficient piézoélectrique effectif d_{zz}^{eff} du matériau ($d_{zz} = A/V_{ac}$). Toutefois, il est à signaler que le signal piézoélectrique peut être perturbé par l'existence de charges électrostatiques présentes à la surface de l'échantillon. L'effet électrostatique engendré par ces charges peut être plus ou moins fort selon la nature de l'échantillon analysé et les caractéristiques de la sonde utilisée. A ce titre, des leviers possédant des constantes de raideur élevées sont préconisées pour minimiser le rôle des charges électrostatiques sur l'amplitude mesurée. En revanche, elles peuvent être désirées afin d'améliorer les contrastes des domaines (le signal en sortie de l'amplificateur synchrone est amplifié). Dans ce cas, des constantes de raideur plus faibles sont préconisées. Au cours de nos études, nous avons testé trois types de sonde qui se distinguent par leur constante de raideur « k ». Ces sondes étant dénommées pointe X à forte constante de raideur ($k \approx 40 \text{ N.m}^{-1}$), pointes EFM à constance de raideur moyenne ($k \approx 4 \text{ N.m}^{-1}$) et pointes pic à faible constante de raideur ($k \approx 0.4 \text{ N.m}^{-1}$). Pour nos films, nous avons utilisé principalement des leviers à constante de raideur moyenne.

La microscopie à force piézoélectrique en mode vertical (VPFM) et la microscopie à force piézoélectrique en mode latéral (LPFM) :

Afin d'obtenir des informations sur la direction et le sens du vecteur de polarisation dans un domaine ferroélectrique, l'enregistrement d'images PFM en mode Vertical et en mode Latéral est requis.

Dans le cas des images VPFM, la contribution électromécanique locale du signal est produite par la vibration verticale (élongation/contraction) de la surface, engendrée par la tension alternative appliquée suivant la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon. Elle génère la déflexion du système pointe-levier au cours du balayage. Le vecteur impliqué dans cette contribution correspond à la projection du vecteur de polarisation du domaine ferroélectrique sondé sur l'axe perpendiculaire au plan de la surface. Le signal détecté est proportionnel au coefficient piézoélectrique d_{33}^{eff} du matériau (cf. [figure 4.7a](#)).

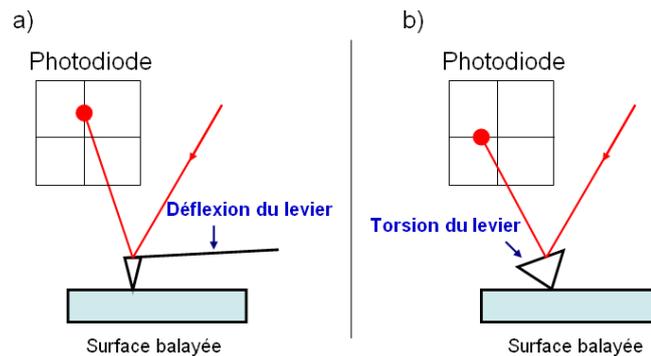


Figure 4.7 : Schéma des vibrations du système pointe-levier au cours d'un balayage

a) déflexion du levier lors d'une imagerie VPFM

b) torsion du levier lors d'une imagerie LPFM

Dans le cas des images LPFM, le signal rend compte des déformations de l'échantillon dans le plan de la surface. En effet, lorsque le vecteur de polarisation du domaine ferroélectrique sondé présente une composante normale au champ électrique appliqué (c'est-à-dire dans le plan de la surface de l'échantillon), la vibration de l'échantillon se fait alors dans la direction parallèle à la surface. Cette vibration est engendrée par une déformation de cisaillement piézoélectrique de cette surface, qui conduit à la torsion du levier lors du balayage. Selon la direction et le sens de ce vecteur dans le plan de l'échantillon, des contrastes différents sont observés sur les images LPFM (cf. [figure 4.7b](#)).

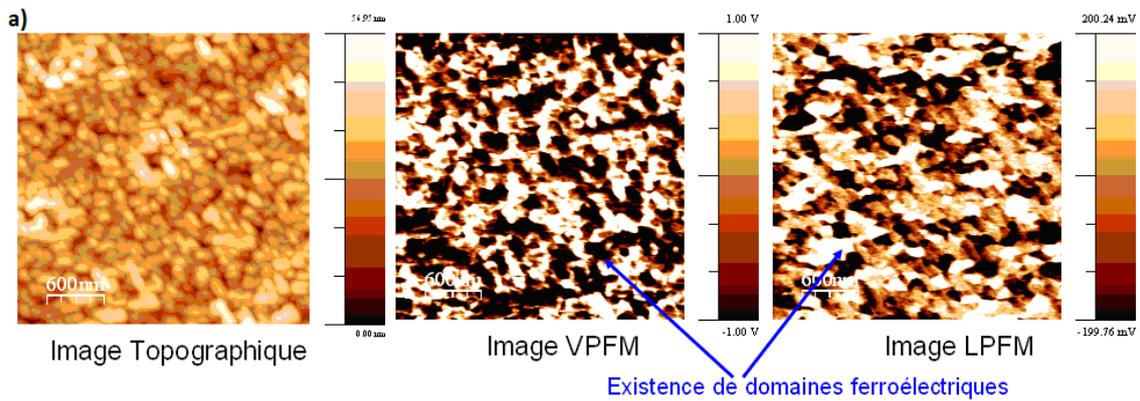
Il est à noter que l'enregistrement d'une image VPFM et de deux images LPFM enregistrées en balayant la sonde du microscope dans deux directions perpendiculaires dans le plan de l'échantillon permettent d'accéder à la cartographie 3D des domaines ferroélectriques dans un échantillon. Notre travail se limitant à déterminer si le vecteur de polarisation se situe dans le plan du film, suivant la normal du film ou dans une direction intermédiaire, seules deux images PFM, une en vertical et une en latéral, seront présentées.

Signification des contrastes :

L'exemple d'une image PFM verticale, d'une image PFM latérale et d'une image topographique de la zone sondée de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ est montré sur la [figure 4.8](#) conjointement à un croquis indiquant la signification des couleurs (contrastés) associées aux directions des vecteurs de polarisation.

Dans le cas d'une image VPFM, les zones blanches correspondent aux domaines ayant des vecteurs de polarisation normaux au plan de la surface et dirigés vers la pointe ($\Phi = 0^\circ$). Les zones noires correspondent aux domaines ayant des vecteurs de polarisation normaux au plan de la surface et dirigés vers l'électrode inférieure ($\Phi = 180^\circ$). Enfin, les zones de contrastes intermédiaires correspondent aux domaines ayant des vecteurs de polarisation non perpendiculaires au plan de la surface ou aux domaines non-ferroélectriques.

Dans le cas d'une image LPFM, les zones blanches correspondent aux domaines ayant leurs vecteurs de polarisation dirigés parallèlement à la surface du plan et perpendiculairement à l'axe du levier dans un sens déterminé. Les zones noires correspondent aux domaines ayant leurs vecteurs de polarisation dirigés dans le sens opposé de ceux relatifs aux zones blanches. Les régions aux contrastes intermédiaires correspondent aux domaines ayant des vecteurs de polarisation dirigés dans des directions autres que celles précédemment citées. Ces contrastes intermédiaires peuvent également correspondre à des zones non-ferroélectriques.



b) ■ PFM vertical :

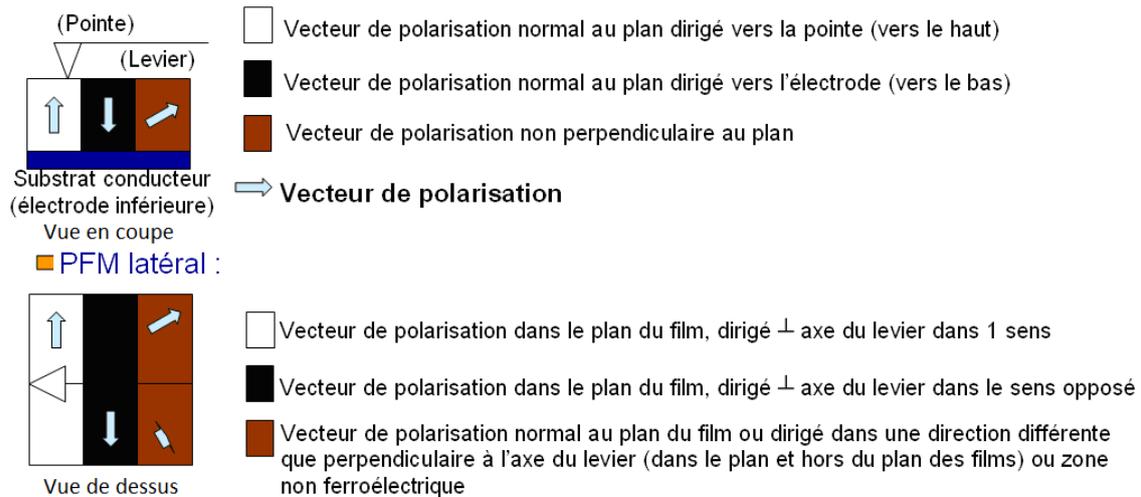


Figure 4.8 : a) Image PFM verticale, image PFM latérale et image topographique enregistrées à la surface d'un film de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ déposé sur un substrat de $SrTiO_3-Nb$ conducteur

b) Croquis indiquant la signification des couleurs observées sur les images PFM.

Ces couleurs sont associées aux directions des vecteurs de polarisation

Mode spectroscopique de la microscopie à force piézoélectrique :

Le mode spectroscopique du PFM permet l'enregistrement de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en un point fixe à la surface de l'échantillon [Desfeux2006, Ferri2007]. L'existence d'un tel cycle permet alors de confirmer le caractère ferroélectrique du domaine sondé. Contrairement aux cycles macroscopiques, où une zone macroscopique sondée à la surface de l'échantillon inclue généralement plusieurs grains et joints de grains, les cycles locaux permettent de rendre compte du caractère ferroélectrique d'un unique grain, d'une cristallite ou d'un domaine. L'information obtenue sera donc locale (obtenue sur quelques dizaines de nanomètres carrés). Le principe d'acquisition des cycles repose sur le

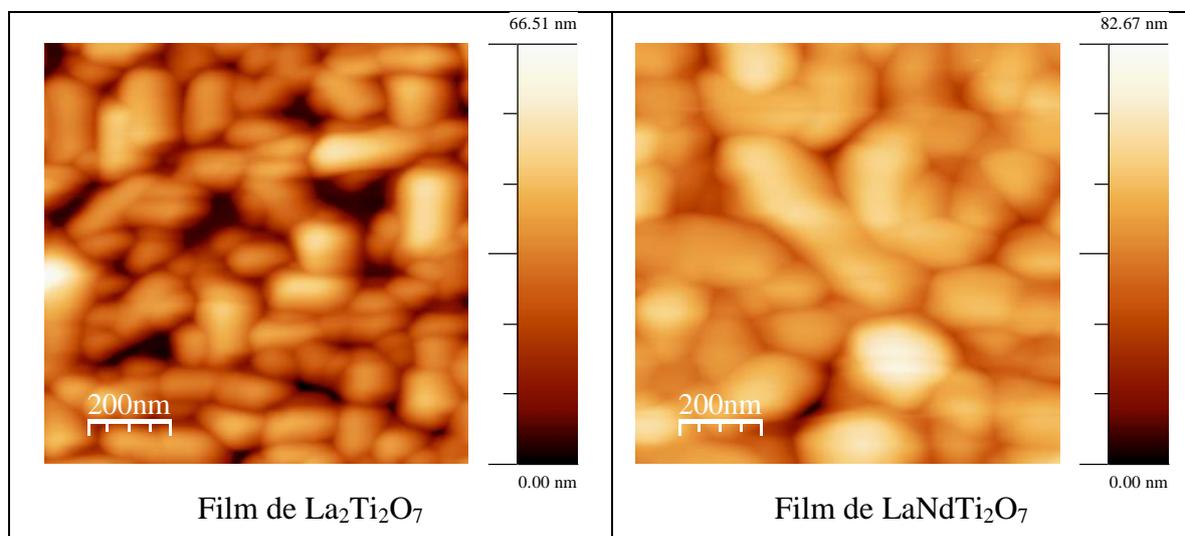
principe de fonctionnement du PFM, la différence étant que la pointe est statique à la surface du matériau et qu'une tension continue est appliquée en série avec la tension alternative excitatrice. Dans ce mode spectroscopique, la tension continue est appliquée entre la pointe et l'électrode inférieure de l'échantillon (ou substrat conducteur) et engendre le basculement de la polarisation du domaine situé sous la pointe, tandis que la tension alternative excitatrice induit la vibration de l'échantillon et permet d'accéder au signal piézoréponse. Les propriétés de basculement et/ou l'activité piézoélectrique de la zone située sous la pointe sont ainsi mesurées.

Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé un microscope Nanoscope IIIA Multimode commercial de marque Digital Instruments (Veeco). Le microscope est couplé à une amplification à détection synchrone dont le modèle est SR830 de Stanford Research Systems.

II. 2. Morphologie de surface et propriétés électriques locales des films déposés sur SrTiO₃-Nb (100)

II. 2. 1. Morphologie de surface - Imagerie AFM

Nous avons réalisé des images topographiques AFM à la surface des couches minces de (La_{1-x}Ln_x)₂Ti₂O₇ (Ln = Pr, Nd, Sm) déposées sur les substrats de SrTiO₃-Nb(100). Les échantillons analysés présentent les valeurs de x égales à 0, 0.5 et 1 pour Ln = Pr et Nd, et x = 0 et 0.5 pour Ln = Sm (en effet, le composé Sm₂Ti₂O₇ n'a pas pu être stabilisé sur ce type de substrat). Les images AFM sont montrées sur la [figure 4.9](#).



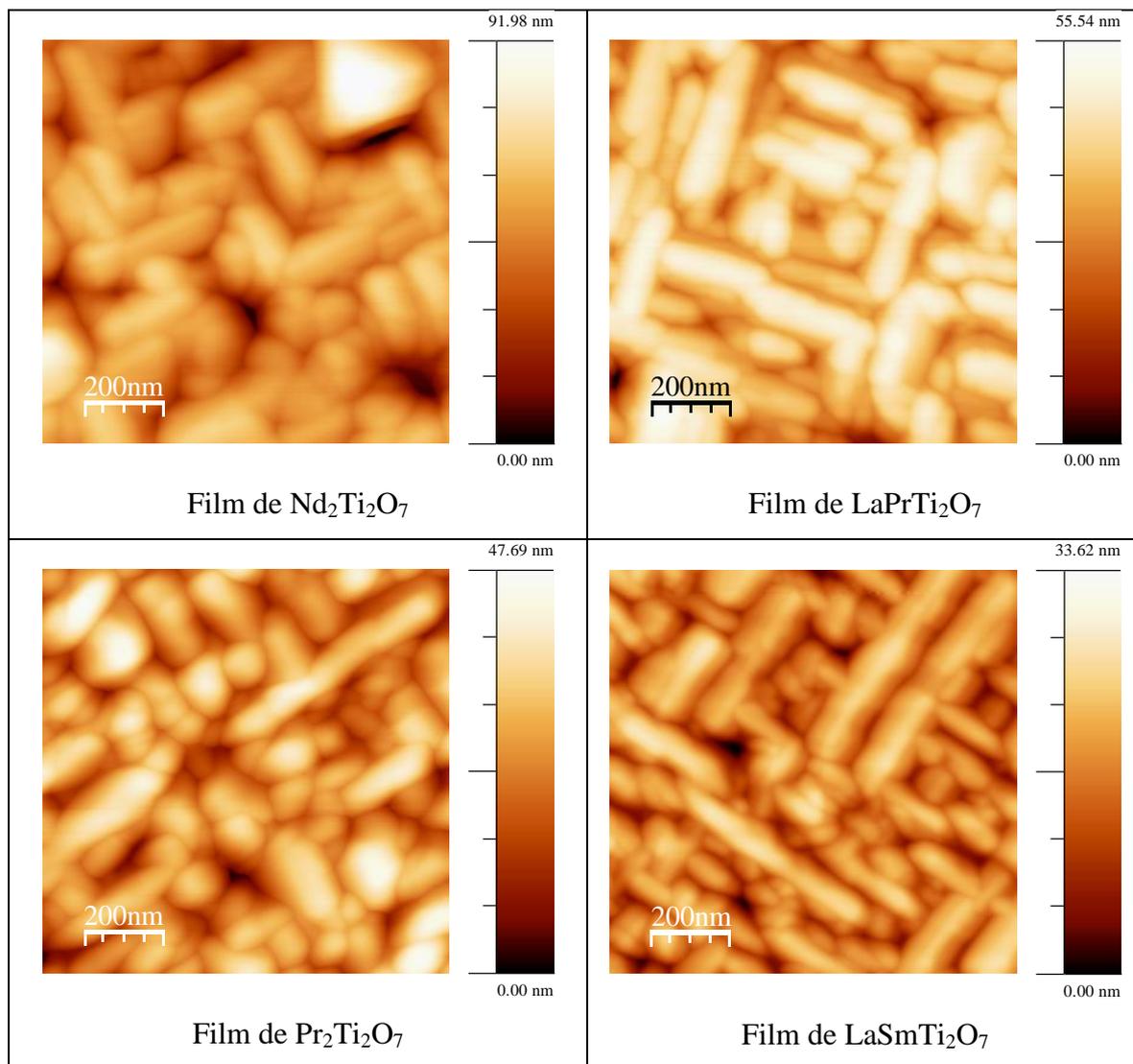


Figure 4.9 : Images de la morphologie de surface de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$. Les images ont été enregistrées sur des zones de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

A partir des images obtenues, nous avons extrait quelques informations à savoir la forme des grains, la taille moyenne des grains et la rugosité de la surface des échantillons déterminée sur une zone de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

Pour rappel, la rugosité d'une surface rapporte l'ensemble de ses irrégularités à caractère micrographique et macrographique. Ces irrégularités sont engendrées par la différence de niveau (hauteur) des grains constituant cette surface. L'indice de rugosité ou la valeur efficace (ou moyenne) de la rugosité a été calculée dans notre cas en utilisant le logiciel WSxM [Horcas2007] et la formule suivante [Saitzek2004] :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N - 1}}$$

Dans cette formule, R_{ms} (Root Mean Square) représente la valeur moyenne de la rugosité, N indique le nombre total de mesures, Z_n représente la hauteur de la nième mesure et \bar{Z} est la hauteur moyenne des N mesures. Plus l'indice de rugosité est faible, plus la surface est lisse et plane. A l'inverse, plus l'indice de la rugosité est fort, plus la surface est irrégulière et rugueuse.

La forme des grains, leur taille moyenne ainsi que les valeurs de rugosité des films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ sont indiquées dans le [tableau 4.1](#).

Composés	Forme des grains majoritaire	Taille moyenne des grains (nm)	Rugosité (nm)
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Ronde, ovale	100 - 200	10.5
$\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$	Ronde, ovale	200 - 500	9.5
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Allongée, ovale	100 - 200	13.6
$\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$	Allongée, ovale	100 - 400	7.8
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Allongée, ovale	100 - 200	8.8
$\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$	Allongée, ovale	100 - 400	5.0

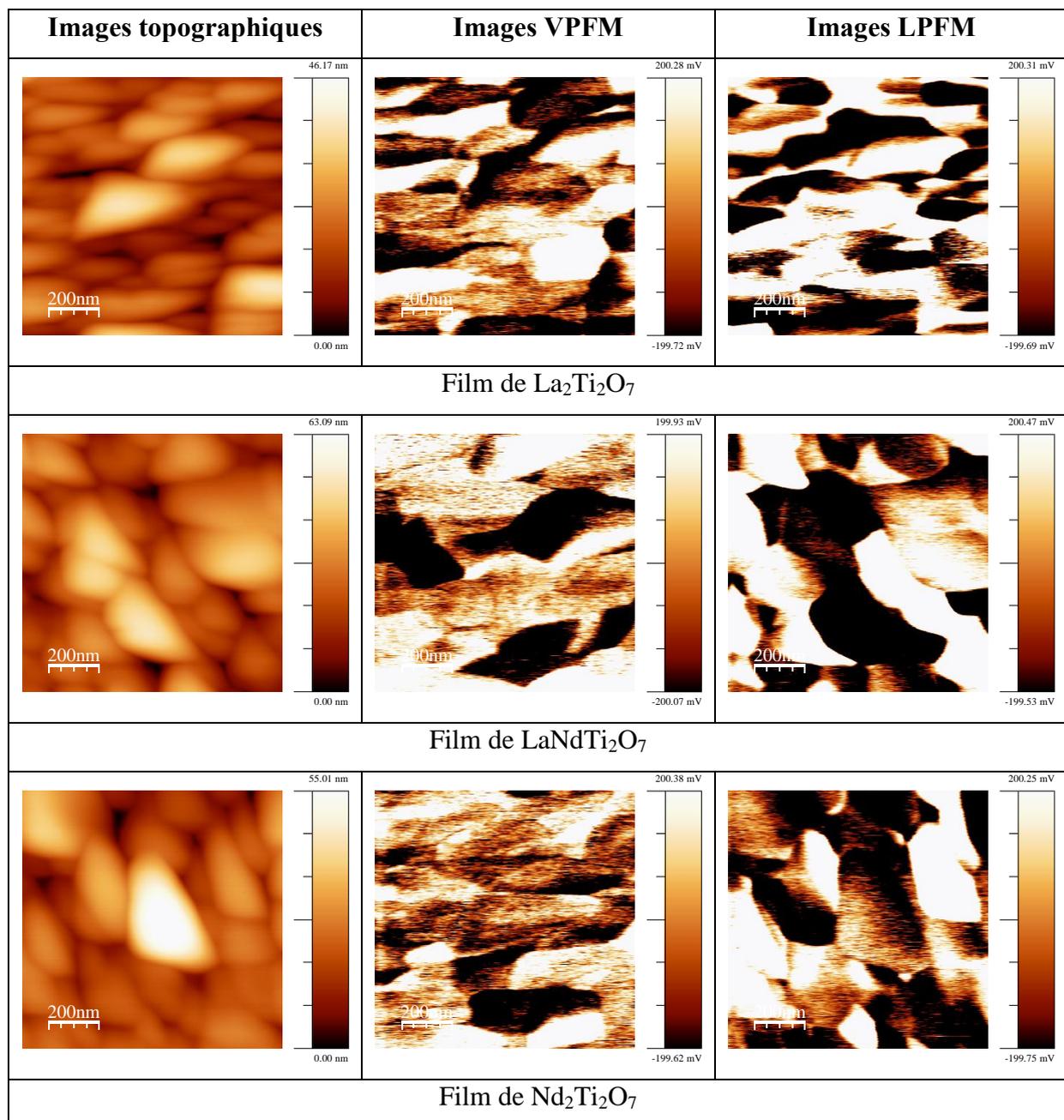
Tableau 4.1 : Forme des grains, taille moyenne des grains et rugosité des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$

Quelle que soit la composition, la surface des films est caractérisée par l'existence de grains dont les formes sont « rondes », « ovales » ou « allongées ». Parmi les échantillons, seuls deux d'entre eux présentent des grains dont la forme est majoritairement « ronde » (film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$). Les grains des autres échantillons se présentent sous forme de bâtonnets allongés en majorité. Il est à noter que les grains de forme bâtonnets allongés croissent de façon perpendiculaire entre eux suivant deux directions privilégiées. Par ailleurs, ces résultats indiquent que la composition du film ne joue pas de rôle primordial sur la forme des grains observés et plus généralement sur l'état de surface montré. Seules quelques

différences sur la forme, sur la taille moyenne des grains et sur les valeurs de rugosité des films sont observées.

II. 2. 2. Architecture des domaines - Imagerie PFM

Des images VPFM, LPFM et topographiques de la surface des couches minces de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) élaborées sur $SrTiO_3-Nb(100)$ ont été enregistrées. Ces images ont été réalisées sur une même zone et sont présentées sur la [figure 4.10](#). La tension alternative appliquée sur la pointe est égale à 3 V et la fréquence est ajustée à 8.5 kHz.



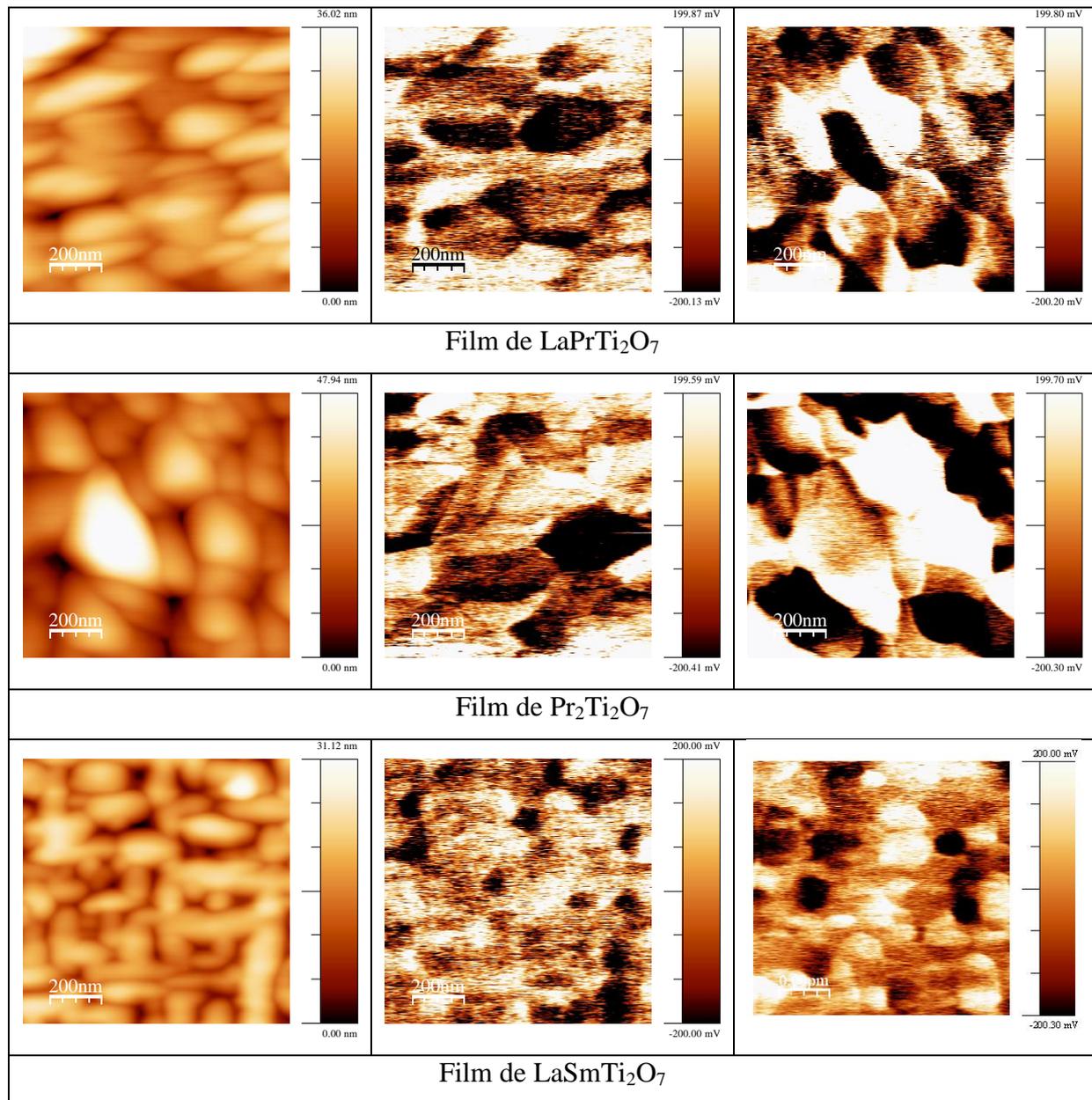


Figure 4.10 : Images topographiques, VPFM et LPFM caractéristiques de la surface de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$. Les images ont été enregistrées sur des zones de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

L'observation de contrastes sur les images VPFM et LPFM indique dans un premier temps que tous les films sont ferroélectriques à l'échelle du nanomètre. Ce résultat confirme les mesures électriques (obtention de cycles d'hystérésis) réalisées à l'échelle macroscopique. Aucune corrélation entre la forme/taille des grains et celle des domaines ferroélectriques n'est révélée. Par ailleurs, l'observation de contrastes noirs, blancs et intermédiaires sur l'ensemble

des images réalisées en mode vertical (VPFM) et en mode latéral (LPFM) suggère que les films sont composés de domaines dont les vecteurs de polarisation présentent des composantes hors et dans le plan du film.

Afin de rendre compte du fait que les films présentent des domaines ayant des vecteurs de polarisation dirigés dans différentes directions de l'espace, nous avons déterminé leurs orientations possibles. Nous avons considéré que l'axe de polarisation dans ces composés est l'axe b comme cela a été publié par *Nanamatsu et al.* [Nanamatsu1974]. La figure 4.11 représente la direction du vecteur de polarisation dans des cristallites orientées (012) et (025) par rapport au plan de la couche déposée.

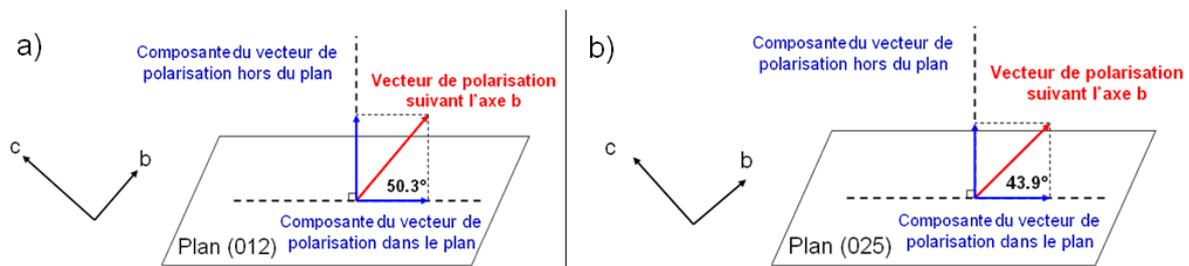


Figure 4.11 : Direction du vecteur de polarisation dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par rapport a) au plan (012) b) au plan (025)

Comme nous pouvons le constater, la direction des vecteurs de polarisation dans les cristallites orientées (012) et (025) conduit à l'existence de composantes du vecteur de polarisation parallèles et normales au plan de la couche déposée. Ce vecteur forme un angle de 50.3° par rapport au plan du substrat dans le cas des cristallites orientées (012) (cf. figure 4.11a) et un angle de 43.9° dans le cas des cristallites orientées (025) (cf. figure 4.11b) en ce qui concerne l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Pour les autres composés, les valeurs obtenues sont très proches. Ces résultats permettent donc d'expliquer les contrastes noirs, blancs et intermédiaires observés sur les images VPFM et LPFM.

A l'exception des résultats obtenus sur le film de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$, nous remarquons que la forme et la taille moyenne des domaines sont similaires pour toutes les compositions étudiées. Sur les images VPFM, les domaines de forme « ovale »/« ronde » présentent des tailles variant de 50 nm à 400 nm, alors que sur les images LPFM, les domaines ont des tailles qui varient de 100 nm à 500 nm. En ce qui concerne l'échantillon de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$, la taille des

domaines est plus petite (50-150 nm sur les images VPFM et 100-200 nm sur les images LPFM). Ces images indiquent par ailleurs que la taille moyenne des domaines observés perpendiculairement au plan du substrat est sensiblement plus petite que celle observée dans le plan du film.

Afin d'étudier les propriétés de basculement des domaines présents dans nos films, nous avons entrepris des manipulations supplémentaires qui consistent à polariser dans un sens et dans le sens opposé des zones à la surface de nos films.

II. 2. 3. Propriétés de basculement - Manipulation de domaines

Manipuler des domaines à la surface d'un échantillon consiste à appliquer (entre la pointe du microscope et le substrat conducteur) une tension continue supérieure à la tension coercitive du matériau sur une zone de quelques micromètres. Cette opération a pour objectif de polariser la zone inscrite dans un sens. Dans notre cas, nous avons appliqué une tension de +10.5 V sur une zone généralement carrée dont les dimensions sont de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (généralement). A l'intérieur de cette zone polarisée, nous appliquons une tension continue de signe opposé sur une zone plus petite afin de polariser celle-ci dans le sens opposé. Dans notre cas, nous avons polarisé une zone généralement carrée de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ en appliquant une tension négative de -10.5 V. L'objectif de ces opérations consiste donc à polariser deux zones de sens opposés à la surface des échantillons afin d'observer le retournement des vecteurs de polarisation à l'intérieur de ces régions, et ainsi de confirmer le caractère ferroélectrique de l'échantillon.

Pour visualiser ces régions manipulées, il ne reste plus qu'à enregistrer une image PFM classique en mode vertical sur une zone englobant les zones polarisées. Les phénomènes produits lors de la polarisation des zones carrées à la surface des films sont illustrés sur la [figure 4.12](#). La [figure 4.13](#) montre une image VPFM typique obtenue après polarisation des deux zones carrées.

Tout d'abord, nous constatons qu'il n'existe aucune relation entre l'image topographique et l'image VPFM. Sur l'image VPFM, nous observons trois contrastes :

- Un contraste « intermédiaire » qui correspond à la zone non-manipulée (non-polarisée) et qui se situe autour de la première zone polarisée à +10.5 V.

- Une deuxième zone présentant un contraste blanc qui correspond à la zone carrée de dimensions $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ polarisée avec une tension continue égale à $+10.5\text{ V}$.
- Une troisième zone dont le contraste est noir et qui correspond à la zone de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ polarisée avec une tension continue de -10.5 V .

Les zones blanches et noires (polarisées dans un sens puis dans l'autre) traduisent l'existence de vecteurs de polarisation dirigés vers la surface du film et vers l'électrode inférieure respectivement. Le basculement des domaines ferroélectriques est démontré, confirmant ainsi le caractère ferroélectrique des échantillons analysés.

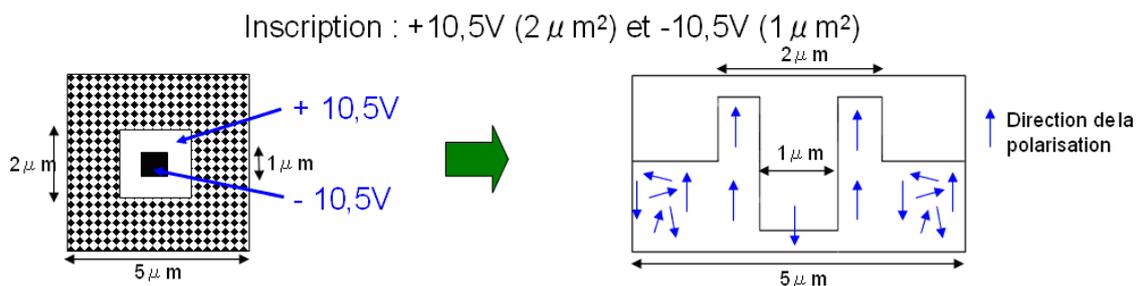


Figure 4.12 : Illustration du phénomène se produisant à la surface d'un film ferroélectrique polarisé dans deux sens opposés

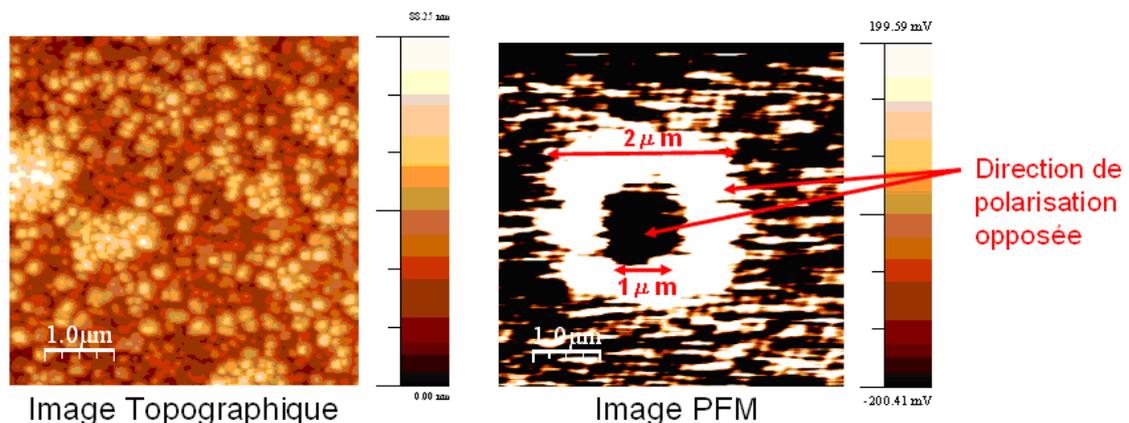
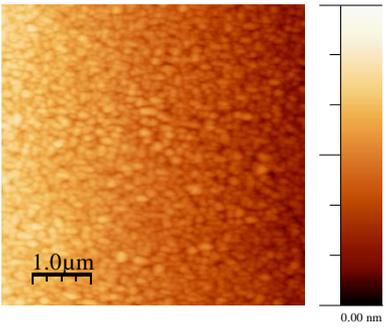
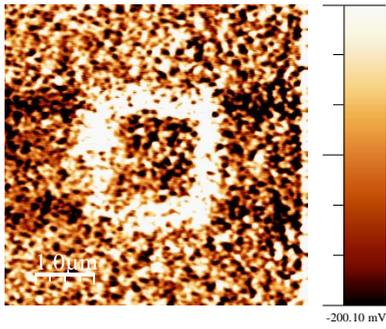
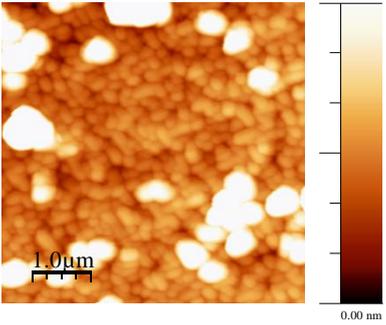
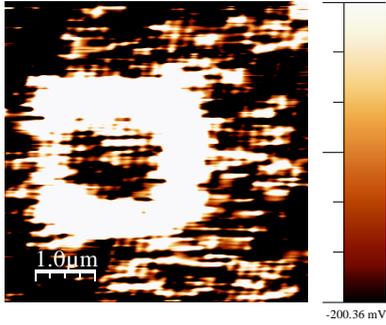
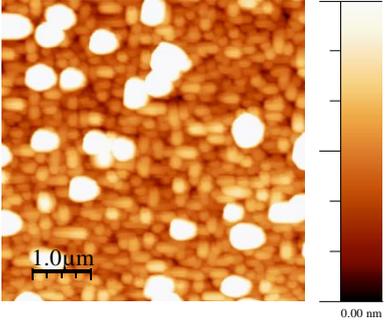
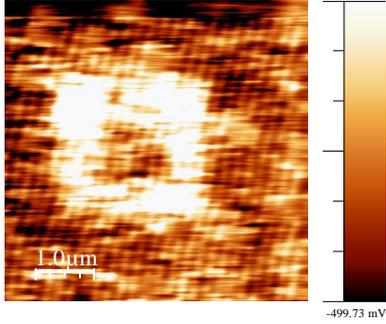
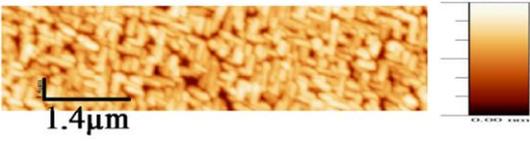
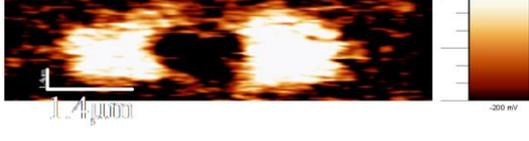


Figure 4.13 : Image VPFM typique obtenue suite à la polarisation des deux zones carrées par des tensions de signes opposées

Ce processus de polarisation a été entrepris sur l'ensemble des films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ comme nous pouvons l'observer sur la [figure 4.14](#). Tous les films conduisent à des résultats similaires et confirment leur caractère ferroélectrique.

Images topographiques	Image VPFM après inscription
	
Film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$	

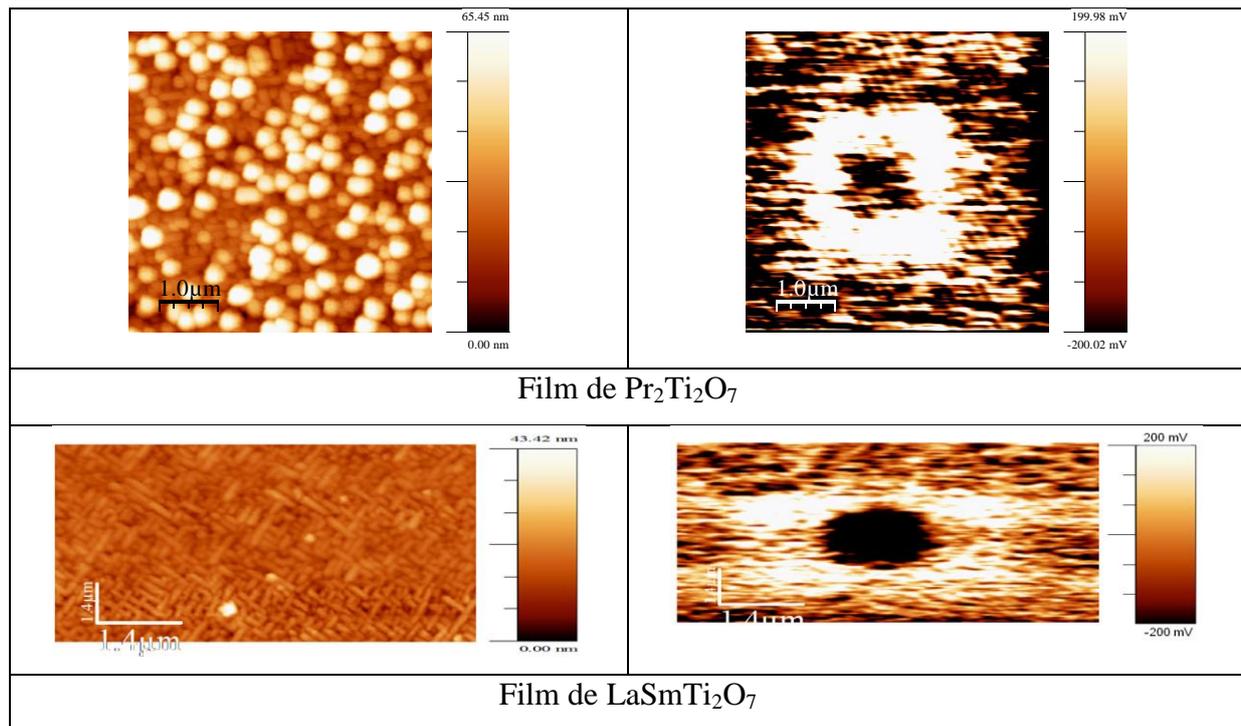


Figure 4.14 : Images VPFM (droite) enregistrées à la surface de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ (100) après basculement du vecteur de polarisation dans un sens et dans le sens opposé. Les images topographiques correspondantes sont montrées sur la gauche

Il est à noter que dans le cas des échantillons de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$, les dimensions des zones inscrites sont différentes de celles qui l'ont été sur les autres échantillons. Elles sont respectivement de $1.0\ \mu\text{m} \times 5.0\ \mu\text{m}$ pour la zone blanche et $1.0\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ pour la zone noire dans le cas du film de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$ et de $2.0\ \mu\text{m} \times 5.0\ \mu\text{m}$ pour la zone blanche et $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ pour la zone noire dans le cas du film de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$.

Ces résultats confirment le caractère ferroélectrique de toutes les solutions solides déposées en couches minces sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ (100).

II. 2. 4. Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase

Des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase ont été mesurés à la surface de tous les films déposés sur SrTiO₃-Nb(100). La tension alternative appliquée sur la pointe a été ajustée à 5V et la fréquence fixée à 2 kHz. Des mesures réalisées dans les années passées au laboratoire sur des films ferroélectriques de PZT et de PMN-PT ont montré que des fréquences de l'ordre de 2 kHz conduisent à des cycles dont le déphasage est maximal (proche de 180°) après retournement du vecteur de polarisation [Legrand2006]. L'application de fréquences plus élevées conduit à un déphasage plus faible, celui-ci étant attribué à une contribution importante des charges électrostatiques. Des fréquences plus faibles conduisent à des cycles bruités.

Les cycles obtenus permettent d'apporter des informations sur la tension coercitive « V_c » de la cristallite sondée (cf. figure 4.15). La tension coercitive V_c est déterminée par la formule : $V_c = |(V_c^+ - V_c^-)| / 2$ [Ferri2008a] ; dans cette expression, les tensions V_c^+ et V_c^- correspondent aux tensions lues sur le cycle d'hystérésis lorsque la phase s'annule, respectivement lors de la montée et lors de la descente de la valeur de la tension continue.

Les cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase sont présentés sur la figure 4.15. Quel que soit le film étudié, l'existence d'un cycle d'hystérésis est montrée, ce qui confirme le caractère ferroélectrique de nos films. Les valeurs de tension coercitive mesurées sur les cycles sont égales à 1.1 V pour le film de La₂Ti₂O₇, à 0.6 V pour le film de LaNdTi₂O₇, à 0.9 V pour le film de Nd₂Ti₂O₇ et à 0.2-0.3 V pour les films de LaPrTi₂O₇, de Pr₂Ti₂O₇ et de LaSmTi₂O₇. Selon l'échantillon étudié, une asymétrie est observée sur les cycles obtenus ; en effet, les cycles enregistrés sont parfois décalés vers des tensions positives ou vers des tensions négatives suivant l'axe des abscisses. Ce type d'asymétrie est communément attribué au développement des charges d'espace à l'interface entre le film et l'électrode inférieure, ce qui conduit à la création d'un champ électrique interne. Ce champ interne a deux composantes : la première est liée à la différence de « travail de sortie » entre la pointe et l'électrode inférieure ; la seconde est liée à celle entre la couche et l'électrode inférieure [Ferri2008a].

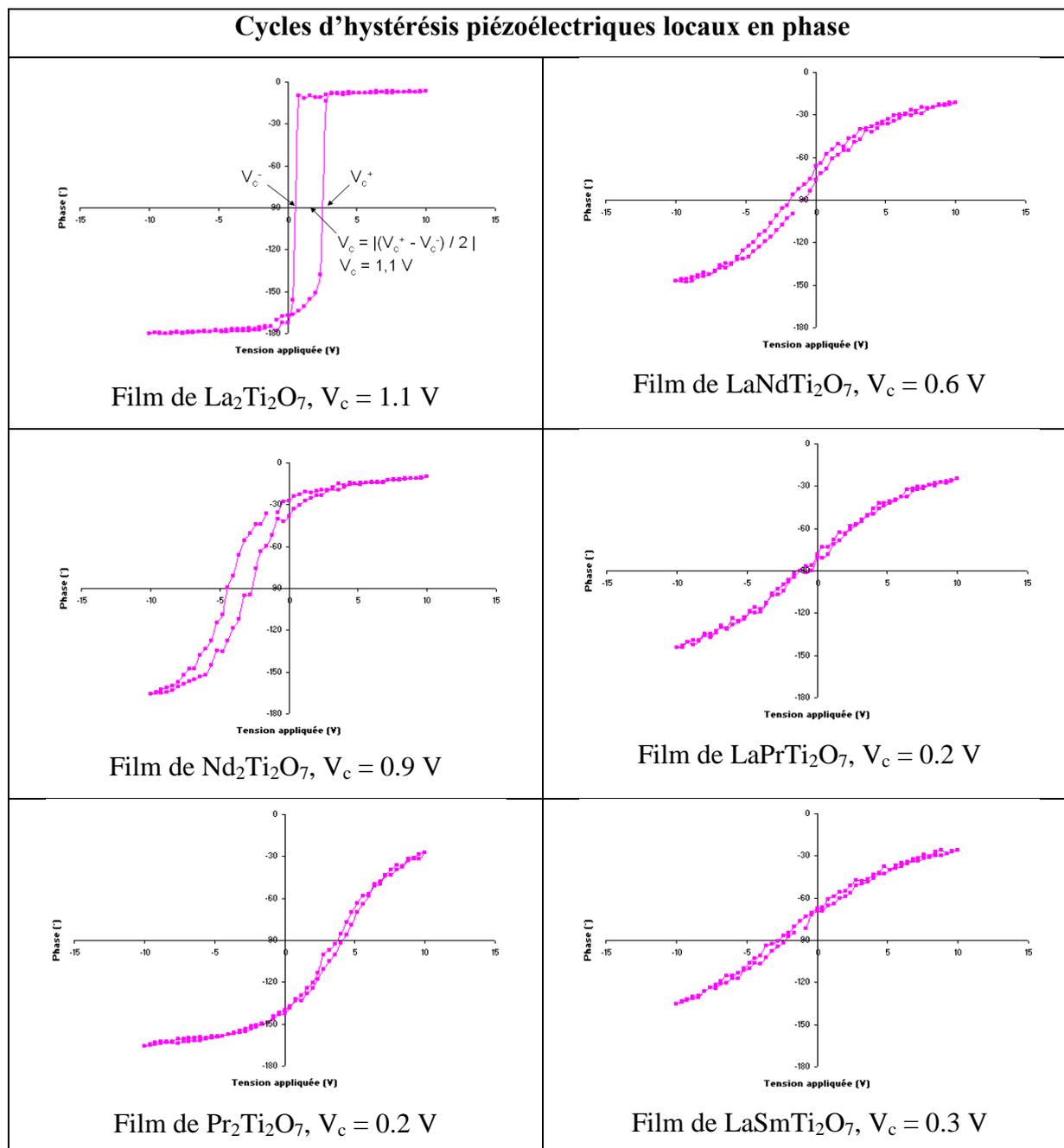


Figure 4.15 : Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase typiques obtenus sur les couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$

II. 2. 5. Cycles piézoélectriques locaux en amplitude

Les cycles piézoélectriques locaux en amplitude permettent de mesurer la réponse électromécanique locale des échantillons en fonction de la tension continue appliquée. En d'autres termes, ils permettent d'évaluer l'activité piézoélectrique locale des films. Nous

rappelons que l'amplitude de vibration A (exprimée en V) est proportionnelle au coefficient piézoélectrique effectif d_{33}^{eff} du film, qui représente la déformation mécanique du matériau sous l'application d'un champ électrique.

Des cycles piézoélectriques locaux en amplitude ont été enregistrés sur l'ensemble des films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$. La tension alternative appliquée est de 5 V et la fréquence ajustée à 2 kHz. L'allure des cycles mesurés est très similaire pour chacun des différents échantillons. Les cycles en amplitude obtenus présentent également une asymétrie suivant l'axe des tensions. Un cycle typique obtenu est montré sur la [figure 4.16](#), il s'agit de celui du film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. L'observation d'un cycle en forme d'« ailes de papillons » confirme la déformation mécanique de l'échantillon sous l'action d'un champ électrique, ce qui est caractéristique de la piézoélectricité. Ce résultat démontre ainsi la piézoélectricité de l'ensemble des films à l'échelle locale.

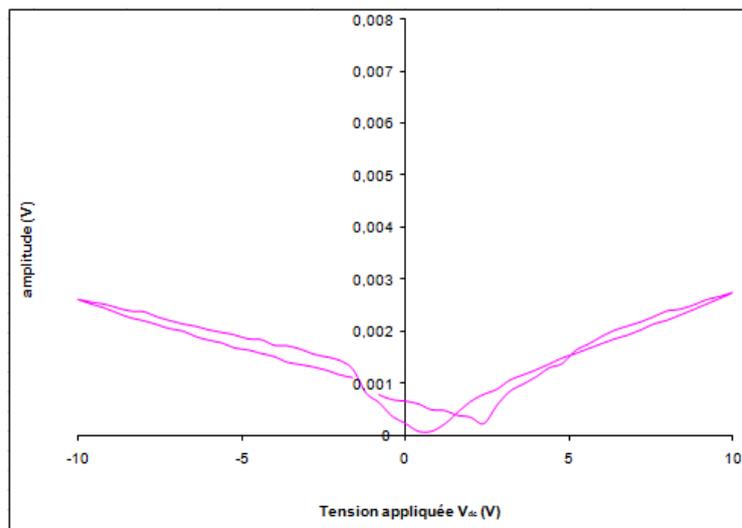


Figure 4.16 : Cycle piézoélectrique local en amplitude du film $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$

II. 2. 6. Conclusion

Les mesures électriques réalisées en microscopie à champ proche (imagerie PFM, cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux enregistrés en phase et en amplitude) sur l'ensemble des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) déposées en couches

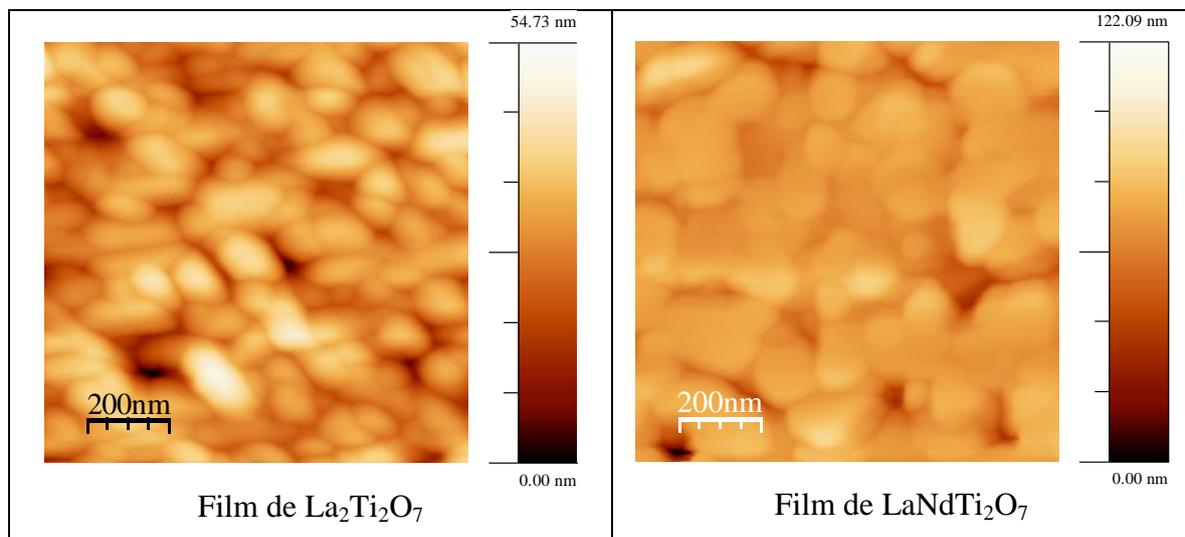
minces sur SrTiO₃-Nb(100) ont permis de vérifier leur caractère ferroélectrique à l'échelle du nanomètre.

Le fait que ces échantillons soient orientés (012) et (025) implique l'existence de vecteurs de polarisation dirigés de façon intermédiaire entre le plan du substrat et sa normale. Ces informations permettent de comprendre l'existence de contrastes sur les images VPFM et LPFM. Par ailleurs, le basculement possible des domaines dans deux sens opposés a été montré en polarisant l'échantillon par des tensions de signes opposées. Ces résultats associés à ceux obtenus par le mode spectroscopique du PFM, confirment les caractères piézoélectrique et ferroélectrique de tous nos films.

II. 3. Morphologie de surface et propriétés électriques locales des films déposés sur SrTiO₃-Nb(110)

II. 3. 1. Morphologie de surface - Imagerie AFM

Des images morphologiques de la surface des couches minces de (La_{1-x}Ln_x)₂Ti₂O₇ (Ln = Pr, Nd, Sm) déposées sur des substrats de SrTiO₃-Nb(110) ont été enregistrées. Les valeurs de x des films analysés sont égales à 0, 0.5 et 1 lorsque Ln = Pr et Nd, et égales à 0, 0.5 et 0.8 lorsque Ln = Sm. Par rapport aux films déposés sur SrTiO₃-Nb(100), un échantillon supplémentaire pour lequel x = 0.8 lorsque Ln = Sm a été étudié. Les images obtenues sont présentées sur la [figure 4.17](#). La forme des grains, leur taille moyenne ainsi que les valeurs de rugosité des films sont indiquées dans le [tableau 4.2](#).



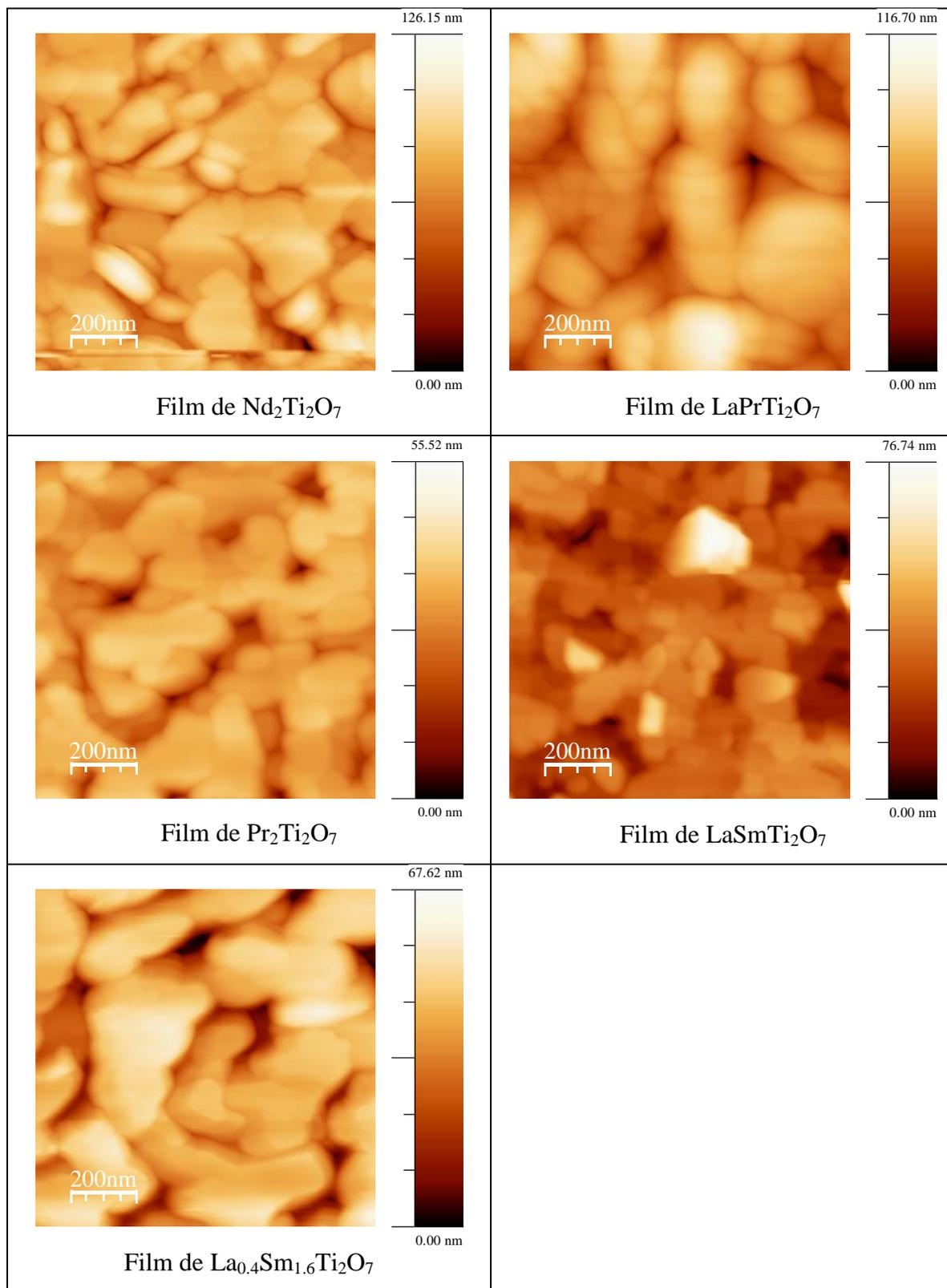


Figure 4.17 : Images de la morphologie de surface de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$. Les images ont été enregistrées sur des zones de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

composés	Forme des grains majoritaire	Taille moyenne des grains (nm)	Rugosité (nm)
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Ronde, ovale	100 - 200	10.1
$\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$	Ronde, ovale	100 - 300	12.3
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Allongée, ovale	100 - 400	11.9
$\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$	Ovale	100 - 500	14.9
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Ovale	100 - 300	10.1
$\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$	Ovale	50 - 200	10.2
$\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$	Ovale	200 - 500	8.6

Tableau 4.2 : Forme des grains, taille moyenne des grains et rugosité des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

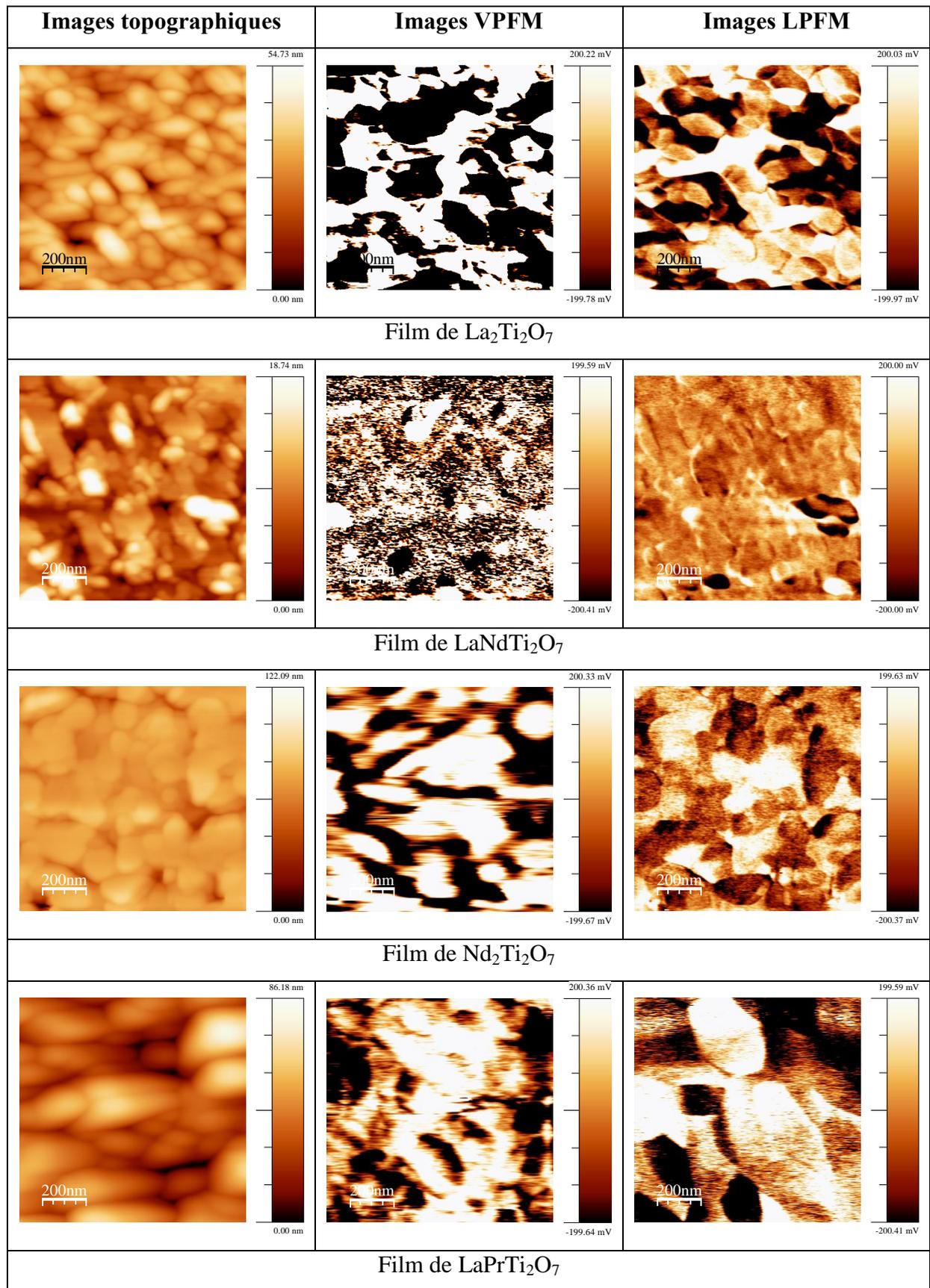
Les grains observés à la surface des films sont majoritairement de forme « ovale ». Seuls les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$ présentent des grains de forme légèrement « arrondie », alors que le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente des grains en forme de bâtonnets « allongés » qui coexistent avec ceux de forme « arrondie ». La taille moyenne des grains à la surface des échantillons varie entre 50 nm et 500 nm. Les valeurs moyennes de la rugosité des films déposés sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ varient entre 8.6 nm et 14.9 nm.

Globalement, les films déposés sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ présentent une morphologie de surface similaire à ceux déposés sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$. Les films présentent un état de surface uniforme et des grains de forme « ovale », « ronde » ou « allongée » dont les tailles sont de quelques centaines de nanomètres.

II. 3. 2. Architecture des domaines - Imagerie PFM

Comme pour les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$, nous avons entrepris des analyses en PFM sur les couches minces de $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment ($f = 8.5 \text{ kHz}$ et $V_{ac} = 3 \text{ V}$).

Les images de microscopie à champ proche typiques réalisées sur des zones carrées (AFM, VPFM et LPFM) sont montrées sur la [figure 4.18](#).



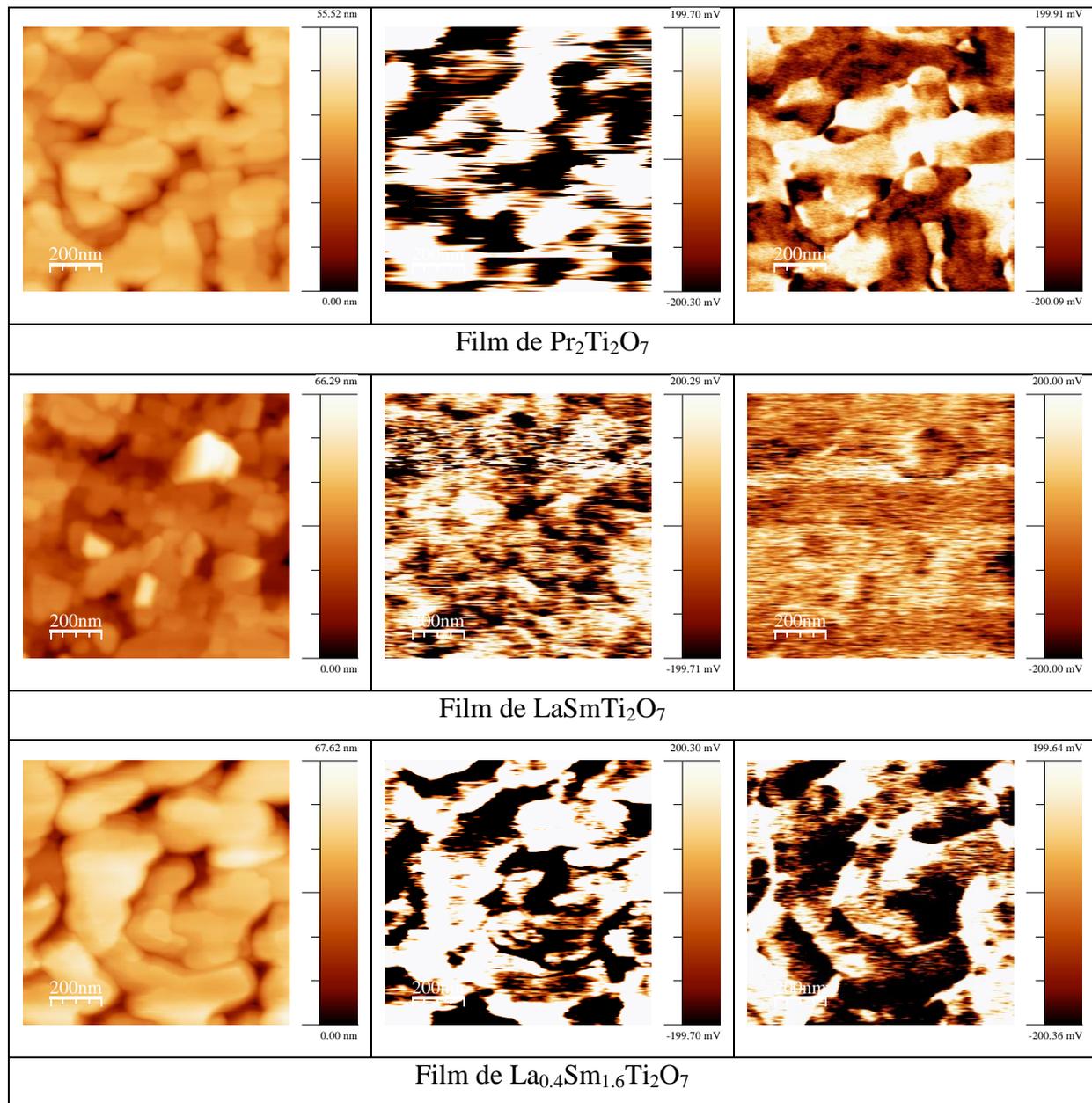


Figure 4.18 : Images topographiques, VPFM et LPFM des couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$.

Les images ont été enregistrées sur des zones de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Comme pour les couches déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$, les contrastes observés sur les images PFM indiquent que tous les échantillons sont ferroélectriques. L'existence de contrastes (noirs, blancs et intermédiaires) sur les images VPFM et LPFM indique la présence de vecteurs de polarisation ayant des composantes dans le plan et hors du plan des films.

Afin de donner une interprétation aux contrastes observés, nous avons pris en compte les résultats structuraux obtenus sur ces films (cf. [chapitre III](#)). Les résultats obtenus en DRX 4 cercles en mode haute résolution ont conclu que les films étaient orientés (001) et (212). Dans ce type de composé, la direction du vecteur de polarisation est dirigée suivant l'axe b [[Nanamatsu1974](#)]. Les cristallites orientées (001) conduisent donc à des vecteurs de polarisation dirigés uniquement dans le plan (cf. [figure 4.19a](#)). En revanche, l'orientation (212) conduit à des vecteurs de polarisation orientés d'environ 29.8° par rapport au plan du substrat (cas du film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) (cf. [figure 4.19b](#)). Ce sont donc les cristallites orientées (212) qui conduiraient aux contrastes noirs et blancs observés sur les images VPFM. Ainsi, les images VPFM et LPFM sont en parfait accord avec les considérations structurales.

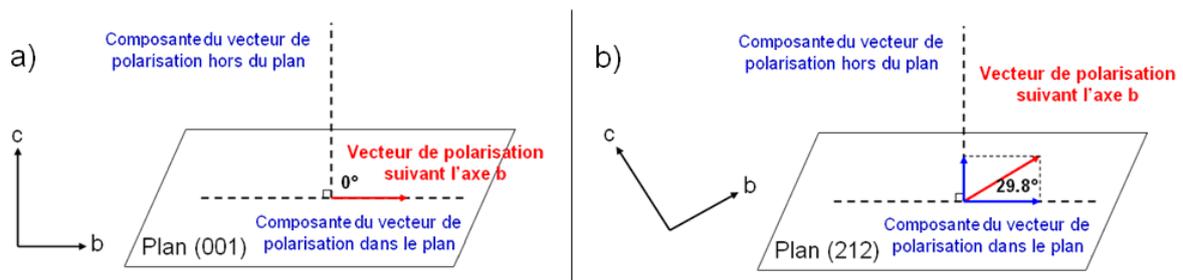
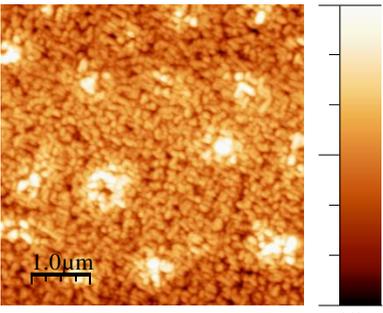
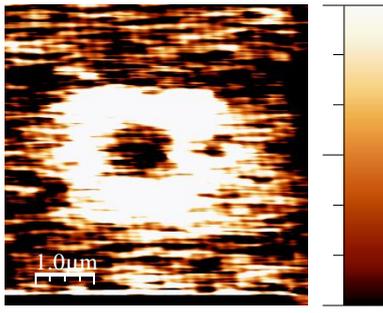
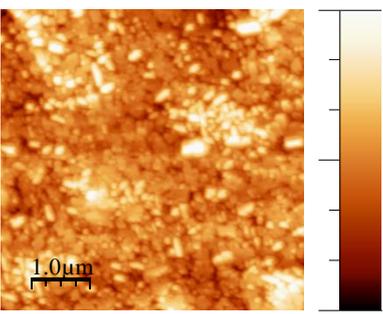
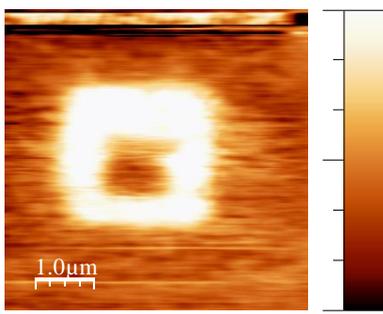
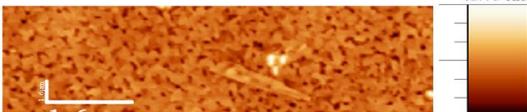
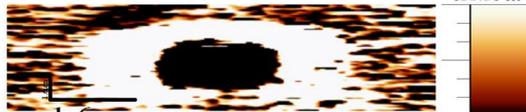
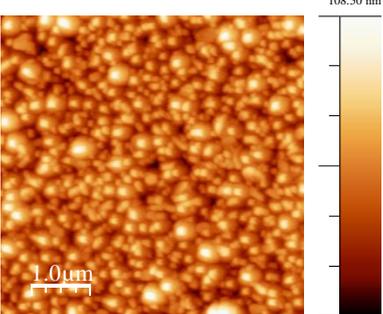
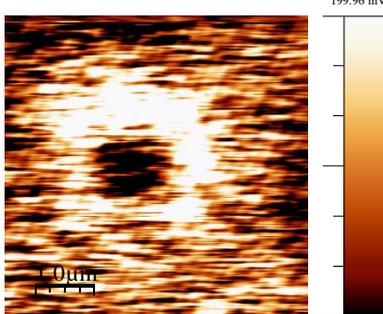


Figure 4.19 : Direction du vecteur de polarisation dans composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par rapport a) au plan (001) b) au plan (212)

Sur les images VPFM et LPFM, nous constatons que la taille moyenne des domaines ferroélectriques varie entre 50 nm et 500 nm environ. La forme des domaines ferroélectriques observée (« ovale », « ronde » ou « allongée ») sur les images VPFM et LPFM est très similaire. Par ailleurs, il est à noter que l'orientation (100) ou (110) du substrat $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ ne joue pas de rôle significatif sur la forme et la taille des domaines ferroélectriques, quelle que soit la composition choisie.

II. 3. 3. Propriétés de basculement - Manipulation de domaines

Comme dans le cas des films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$, des expériences similaires consistant à polariser les domaines ferroélectriques ont été entreprises. Pour cela, des zones de dimensions identiques à celles indiquées précédemment ont été polarisées par des tensions de signes opposées afin de basculer les vecteurs de polarisation dans deux sens opposés. Les images VPFM qui englobent les régions polarisées sont présentées sur la [figure 4.20](#).

Images topographiques	Image VPFM après inscription
	
Film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$	
	
Film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	

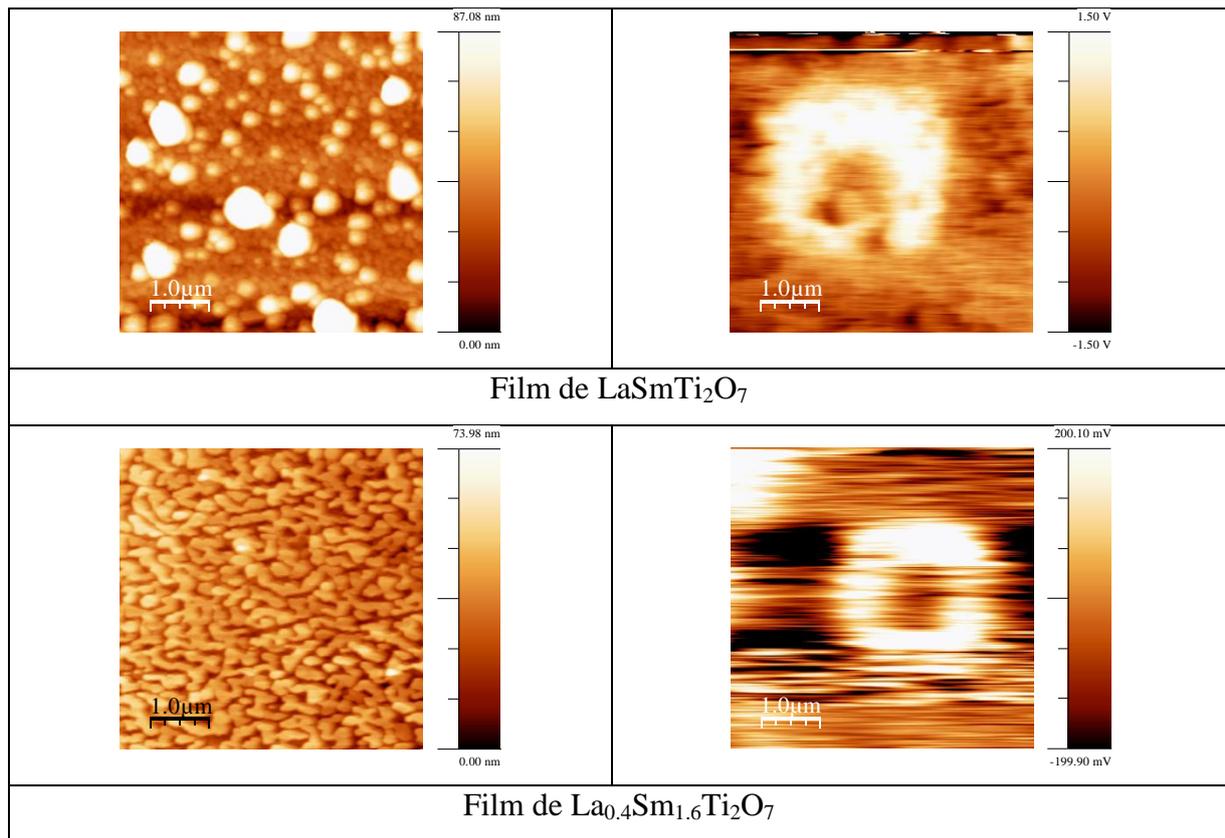


Figure 4.20 : Images VPFM (droite) enregistrées à la surface de couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ (110)

après manipulation du vecteur de polarisation dans un sens et dans le sens opposé.

Les images topographiques correspondantes sont montrées sur la gauche

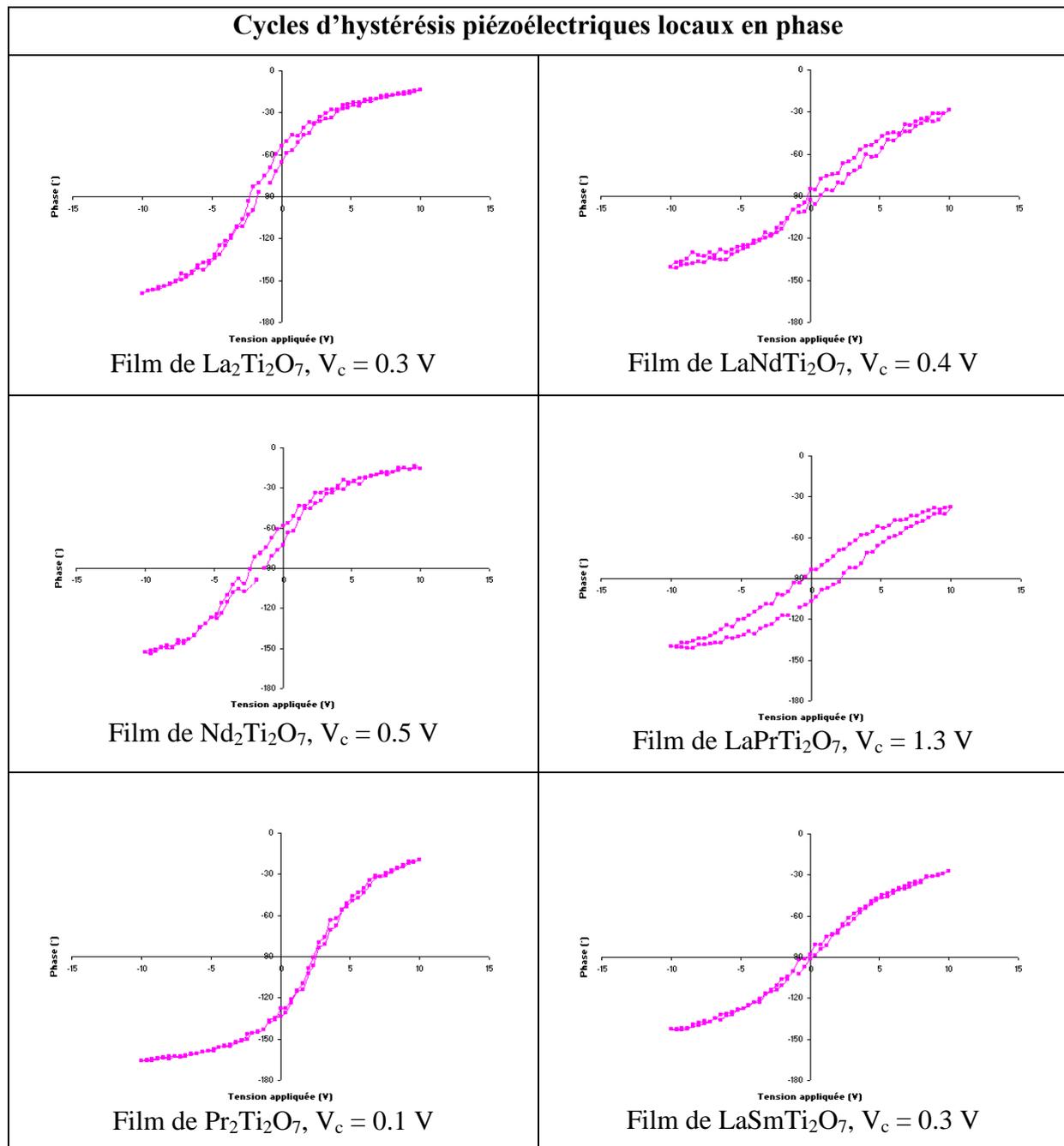
Les dimensions des régions inscrites dans le cas des échantillons de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont différentes de celles des autres films; elles sont respectivement de $1.5\mu\text{m} \times 5.0\mu\text{m}$ pour la zone blanche et $0.8\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ pour la zone noire (cas du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) et de $2.0\mu\text{m} \times 5.0\mu\text{m}$ pour la zone blanche et $1.0\mu\text{m} \times 2.0\mu\text{m}$ pour la zone noire (cas du film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

La présence d'une région de couleur noire à l'intérieur de celle de couleur blanche est observée sur tous les échantillons analysés. Ce résultat indique clairement que les vecteurs de polarisation des domaines ferroélectriques correspondant à ces deux zones sont dirigés dans deux sens opposés.

Ces résultats confirment le caractère ferroélectrique de toutes nos solutions solides déposées en couches minces sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ (110).

II. 3. 4. Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase

Les cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase ont été mesurés sur tous les films déposés sur SrTiO₃-Nb(110) dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment ($f = 2$ kHz et $V_{ac} = 5$ V). Les cycles en phase typiques obtenus sont montrés sur la [figure 4.21](#).



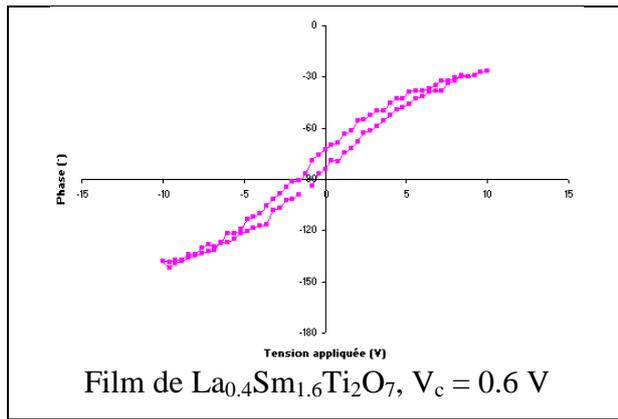


Figure 4.21 : Cycles d’hystérésis piézoélectriques locaux en phase obtenus sur les couches minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaNdTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{LaSmTi}_2\text{O}_7$ et de $\text{La}_{0.4}\text{Sm}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

L’obtention de cycles pour toutes les compositions confirme le caractère ferroélectrique de ces derniers. Les valeurs des tensions coercitives mesurées varient de 0.1 V (cas du film $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) à 1.3 V (cas du film de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$). Par rapport aux films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$, le même type d’asymétrie est observé. Une légère diminution des valeurs de tension coercitive est également constatée par rapport aux films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ pour une composition donnée, hormis pour le film de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$, pour lequel une augmentation de la tension coercitive de 0.2 V à 1.3 V est notée.

II. 3. 5. Cycles piézoélectriques locaux en amplitude

Des cycles piézoélectriques locaux en amplitude ont été enregistrés sur l’ensemble des films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ dans les mêmes conditions expérimentales que ceux déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$. Quelle que soit la composition du film, les cycles obtenus sont très similaires et présentent une asymétrie. Un cycle typique obtenu sur un film de $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$ est montré sur la [figure 4.22](#). L’allure du cycle traduit une légère déformation mécanique lorsqu’il est soumis à un champ électrique. Ces cycles confirment que tous nos films présentent une légère activité piézoélectrique à l’échelle locale. Il est à noter que les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ présentent généralement une activité piézoélectrique légèrement plus faible que ceux déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$. Mesurée en volt, l’amplitude est égale à environ 0.00300 V pour un film déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ alors qu’elle est d’environ 0.00020 V pour un film déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$.

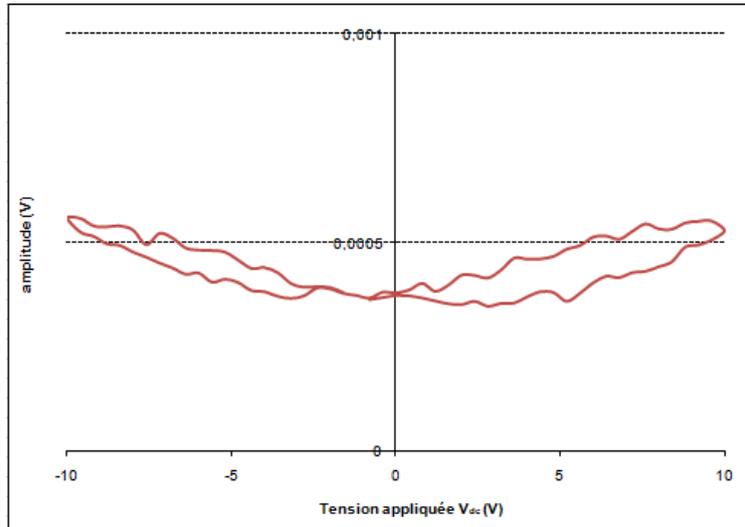


Figure 4.22 : Cycle piézoélectrique local en amplitude du film $\text{LaPrTi}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

II. 3. 6. Conclusion

Les mesures électriques locales réalisées sur les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) déposées en couches minces sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ ont permis de mettre en évidence le caractère ferroélectrique de tous nos échantillons à l'échelle locale. Les images VPFM et LPFM réalisées sur les films confirment l'existence de domaines présentant des vecteurs de polarisation ayant des composantes dirigées dans et hors du plan des films. En effet, ces films présentent deux orientations qui sont (001) et (212). L'existence des cristallites orientées (212) permet d'expliquer les contrastes noirs et blancs observés sur les images VPFM. Le basculement des domaines ferroélectriques a été montré à partir d'expériences consistant à polariser les domaines via l'application de tensions de signes opposées. Ces résultats associés aux cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux obtenus confirment les caractères piézoélectrique et ferroélectrique des films. Les valeurs de tensions coercitives et d'activités piézoélectriques mesurées sur les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ apparaissent de façon générale légèrement plus faible que celles mesurées sur les films déposés sur les substrats de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$.

II. 3. 7. Cas particulier du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

Le film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur le substrat de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ suscite un intérêt particulier en raison du fait que la phase pérovskite en feuillet métastable à l'état massif ait pu être stabilisée sur ce substrat. Nous allons donc présenter les mesures électriques réalisées à l'échelle macroscopique (cycles $P(E)$), la morphologie de surface ainsi que les mesures électriques locales réalisées sur ce film.

Mesures électriques à l'échelle macroscopique :

Les cycles d'hystérésis macroscopiques obtenus pour des tensions appliquées égales à 1 V et 1.5 V sont montrés sur la [figure 4.23](#).

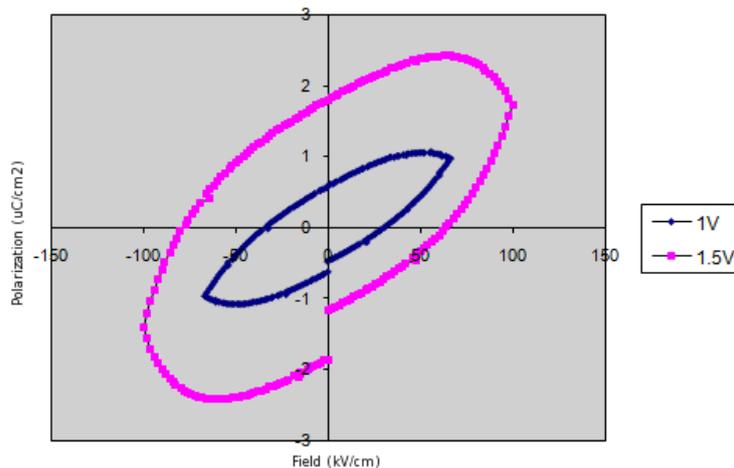


Figure 4.23 : Cycles d'hystérésis macroscopiques obtenus sur un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, les cycles obtenus sont de forme ronde, à l'instar de celle qui est observée sur les autres films. Le « claquage » du film est régulièrement observé lorsque la tension appliquée augmente. La saturation des films n'est pas observée. Néanmoins, l'évolution de la forme du cycle en fonction de la tension appliquée indique la non-linéarité des cycles $P(E)$ et laisserait présager un caractère ferroélectrique dans ces échantillons.

Morphologie de surface :

L'image AFM de la morphologie de surface du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est montrée sur la [figure 4.24](#). Les grains observés sont de forme « ovale » et leur taille varie entre 200 nm et 500 nm. La valeur moyenne de la rugosité est de 15.9 nm, elle est semblable à celles qui ont été déterminées sur les autres films.

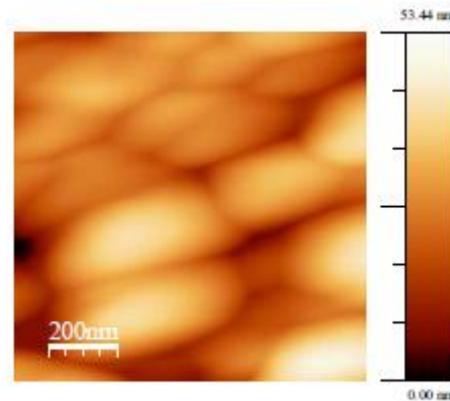


Figure 4.24 : Image de la surface d'un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$.

L'image a été enregistrée sur une zone de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Mesures électriques à l'échelle du nanomètre :

Pour rendre compte des propriétés électriques locales du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, différentes mesures ont été réalisées. Elles concernent :

- L'enregistrement d'une image VPFM et LPFM sur une zone non-manipulée du film afin d'accéder à l'architecture des domaines.
- L'enregistrement d'une image VPFM sur une zone englobant deux zones carrées polarisées dans un sens puis dans le sens opposé afin d'étudier les propriétés de basculement des domaines.
- L'enregistrement de cycles piézoélectriques locaux afin de déterminer la tension coercitive et d'évaluer l'activité piézoélectrique.

Les résultats obtenus sont présentés sur la [figure 4.25](#).

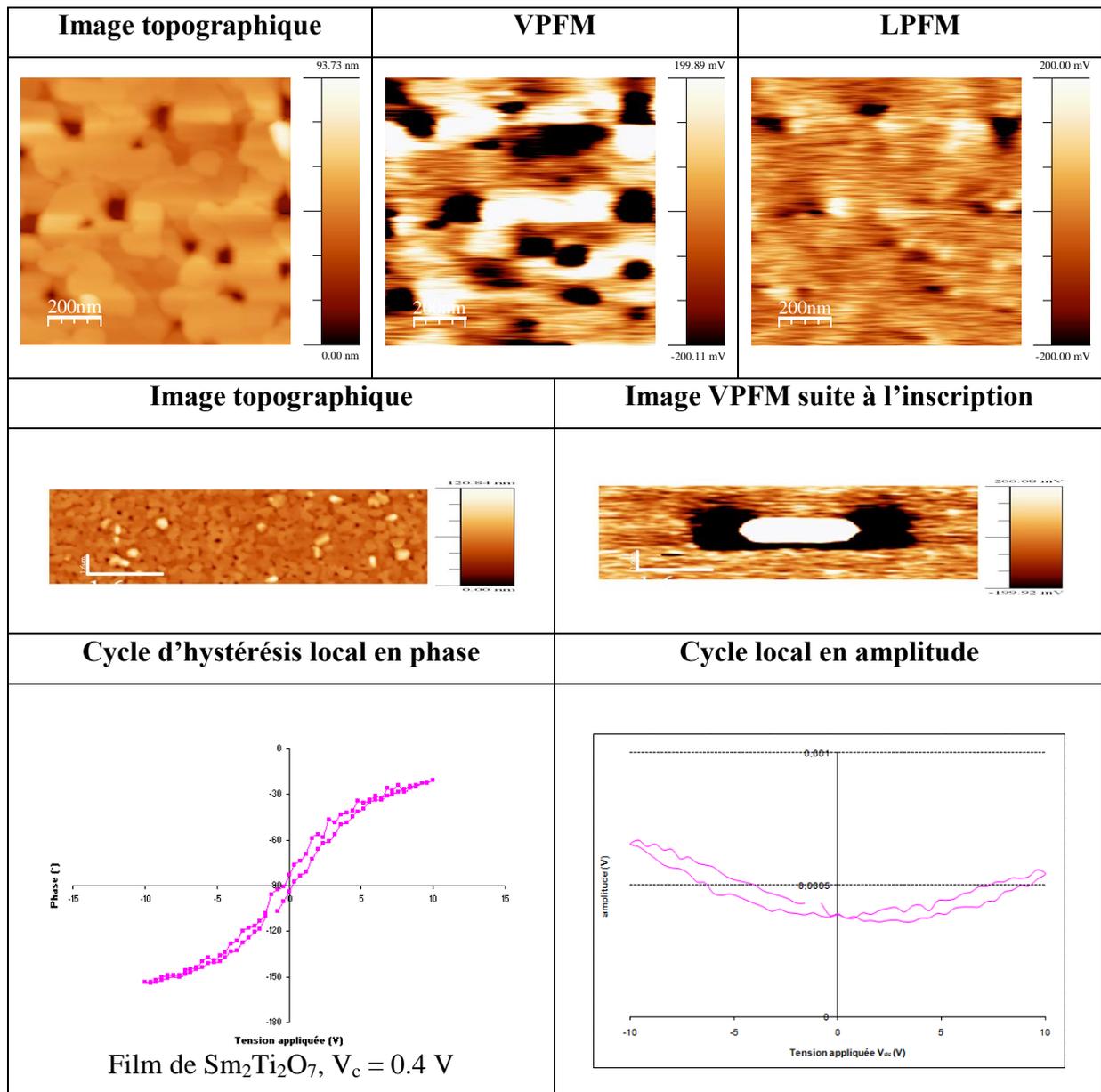


Tableau 4.25 : Images topographiques, image VPFM, image LPFM, image VPFM après polarisation (manipulation des domaines), cycle d'hystérésis local en phase et cycle local en amplitude enregistrés sur le film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$

Les images VPFM et LPFM enregistrées sur une zone non-manipulée révèle l'existence de contrastes noirs, blancs et intermédiaires caractéristiques de vecteurs de polarisation présentant des composantes hors et dans le plan du film. Ce résultat s'explique en considérant les cristallites orientées (001) et (21-2) ou (211) dans le film (cf. [chapitre III](#), paragraphe [IV.3](#)). En effet, comme pour les autres films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$, les vecteurs de polarisation caractérisant les cristallites orientées (001) sont dirigés exclusivement

dans le plan du film. En revanche, pour les cristallites orientées (21-2) ou (211), le vecteur de polarisation conduit à l'existence de composantes dans et hors du plan de la couche déposée. Celui-ci forme un angle de 34.4° avec le plan (21-2) (cf. [figure 4.26a](#)) et un angle de 33.7° avec le plan (211) (cf. [figure 4.26b](#)).

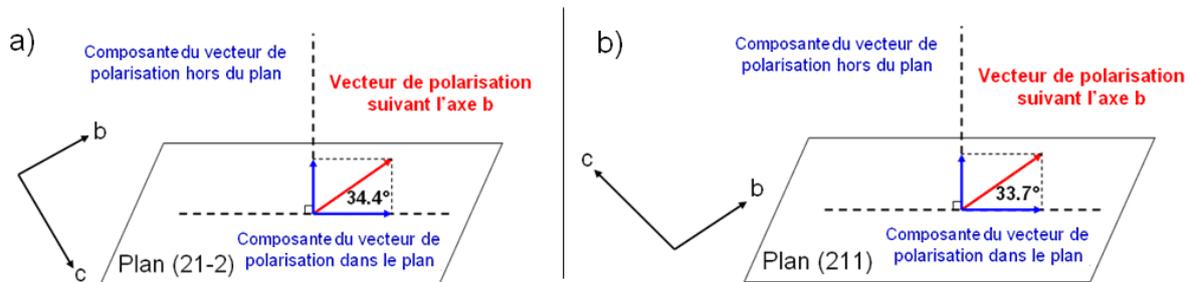


Figure 4.26 : Direction du vecteur de polarisation du film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par rapport a) aux plans (21-2) b) aux plans (211)

Ces différentes orientations des vecteurs de polarisation permettent donc d'expliquer les contrastes noirs, blancs et intermédiaires observés sur les images VPFM et LPFM.

La taille des domaines observés sur les images VPFM varie de 100 à 300 nm et celle des domaines observés sur les images LPFM varie de 50 à 150 nm.

Par ailleurs, les expériences consistant à manipuler les domaines via l'application de tensions continues de signes opposées sur deux zones carrées imbriquées l'un dans l'autre ont permis de confirmer le caractère ferroélectrique des films. L'image réalisée sur une région qui englobe deux zones polarisées dans un sens et dans l'autre montre en effet des contrastes opposés.

La mesure des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase indique que la valeur de la tension coercitive est d'environ 0.6 V. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles qui sont mesurées sur les autres films de compositions différentes déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$.

La forme des cycles piézoélectriques locaux en amplitude obtenus indique que ces films possèdent une activité piézoélectrique à l'échelle locale.

L'ensemble de ces mesures a permis de confirmer le caractère ferroélectrique du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lorsqu'il est déposé en couche mince sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$. Ceci est lié au

fait que la phase pyrochlore dans laquelle l'oxyde $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise à l'état massif n'existe plus lorsque ce composé est déposé en couche mince sur ce substrat. La phase déposée présente la structure pérovskite en feuillet.

Ce résultat est majeur car il montre que les caractéristiques structurales d'un matériau peuvent être modifiées en raison probablement des contraintes induites par le substrat dans le film. Enfin, les propriétés de ce composé en couche mince sont très similaires à celles des autres couches minces à structure pérovskite en feuillets étudiées précédemment.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté des mesures ferroélectriques réalisées à l'échelle macroscopique sur les solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) déposées en couches minces. Quelle que soit l'orientation cristallographique du substrat de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$, (100) ou (110), les cycles $P(E)$ obtenus présentent des formes semblables qui confirment la non-linéarité de ces derniers et laisse présager le caractère ferroélectrique de tous les échantillons à l'échelle macroscopique. Les valeurs exactes de la polarisation rémanente et du champ coercitif à saturation n'ont pas pu être obtenues en raison du « claquage » régulier des films lorsque la tension atteint le seuil de « claquage ». Des mesures supplémentaires doivent être effectuées pour y accéder.

Les échantillons ont été caractérisés par microscopie à champ proche. Quelque soit le film étudié, les images enregistrées en microscopie à force atomique indiquent que la surface est constituée de grains de forme « ronde », « ovale » ou « allongée » dont la taille mesurée est de quelques centaines de nanomètres. La caractérisation des propriétés locales par microscopie à force piézoélectrique révèle l'existence de domaines ferroélectriques dont les vecteurs de polarisation présentent des composantes hors et dans le plan du film. La présence de ces composantes est liée aux orientations cristallographiques des films. En effet, les orientations (012) et (025) de cristallites présentes dans les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ conduisent à des vecteurs de polarisation dirigés dans des directions intermédiaires entre le plan et sa normale du film. En revanche, les orientations (001) et (212) ((211) ou (21-2) dans le cas du film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) dans les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ indiquent la présence de vecteurs de polarisation dans le plan du film et dans des directions intermédiaires entre le plan du film et sa normale.

Le caractère ferroélectrique à l'échelle locale est confirmé par des manipulations qui consistent à polariser dans un sens et dans le sens opposé deux zones de quelques micromètres carrés et par l'obtention de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux. A cet égard, les tensions coercitives des films déposés sur les substrats de SrTiO₃-Nb(100) apparaissent légèrement plus élevées que celles mesurées sur les films déposés sur les substrats de SrTiO₃-Nb(110) (hormis pour le film de LaPrTi₂O₇).

Enfin, des études similaires ont été menées sur la phase métastable Sm₂Ti₂O₇ qui cristallise dans la structure pérovskite en feuillet lorsqu'elle est déposée sur un substrat de SrTiO₃-Nb(110). Les résultats confirment le caractère ferroélectrique de ces films, aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle du nanomètre.

L'ensemble de ces mesures a permis de démontrer que tous nos films sont ferroélectriques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans un contexte de contraintes environnementales, l'objectif de notre travail a été de développer sous forme massive et en couches minces de nouveaux systèmes ferroélectriques sans plomb. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) à structure pérovskite en feuillet. Notre travail s'est focalisé sur l'étude des conditions de synthèse des échantillons par voie sol-gel, leurs caractérisations structurales et microstructurales par DRX « classique » et haute résolution et l'étude des propriétés ferro-piézoélectriques aux échelles macroscopiques et locales par microscopie à champ proche.

Dans le premier chapitre, l'état de l'art des composés de type $A_2B_2O_7$ est présenté. Ces oxydes à structure en feuillet apparentés à la famille des pérovskites appartiennent à la famille $A_nB_nO_{3n+2}$ avec $n = 4$. Une étude publiée dans la littérature sur des monocristaux de $La_2Ti_2O_7$ non-substitués indique que les valeurs de la polarisation rémanente, du champ coercitif et de la température de Curie sont respectivement de $5 \mu C/cm^2$, de $45 kV/cm$ et d'environ $1500^\circ C$. Cette température de Curie élevée le rend particulièrement intéressant pour des applications en milieux extrêmes, notamment dans le cadre de son intégration pour l'élaboration de dispositifs travaillant à hautes températures. La bibliographie révèle également qu'aucune étude structurale et électrique n'a été menée sur le composé $La_2Ti_2O_7$ et les composés $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) déposés en couches minces sur des substrats de $SrTiO_3$ dopés Nb orientés (100) ou (110). Ce dernier point justifie un des objectifs de mon travail de thèse qui concerne l'étude des propriétés structurales et ferroélectriques de ces oxydes sous forme de films minces.

Dans le deuxième chapitre, après avoir montré la possibilité de réaliser ces solutions solides (dans notre étude, par voie sol-gel), nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électriques de ces composés à l'état massif. Les études thermiques menées sur ces oxydes indiquent que la température optimale de calcination est de $1100^\circ C$. Les études structurales réalisées par diffraction de rayons X sur ces solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) montrent que lorsque $Ln = Pr$ et Nd , les solutions solides sont complètes. En revanche, lorsque $Ln = Sm$, la solution solide existe uniquement pour des

valeurs de x comprises entre 0 et 0.8. Les paramètres de maille de ces solutions solides évoluent de façon logique avec les rayons ioniques des lanthanides présents dans la composition. Une diminution significative des paramètres de maille a et b est observée lorsque la valeur x augmente alors que le paramètre c n'évolue que très peu. Les caractérisations électriques réalisées sur les céramiques frittées à 1250°C démontrent leurs propriétés diélectriques, piézoélectriques et pourraient suggérer la présence d'un caractère ferroélectrique qui sera confirmé par l'étude des couches minces.

Le troisième chapitre est consacré aux études structurales et microstructurales lorsque ces composés sont déposés en couches minces sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) ou (110) par spin-coating. Dans un premier temps, une étude en température basée sur la cristallinité et la mosaïcité des films obtenus a permis de fixer la température optimale de synthèse à 950°C. Les diffractogrammes obtenus révèlent une orientation préférentielle pour tous les films; celle-ci est (012) pour les films déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et (001) pour ceux déposés sur $\text{SrTiO}_3(110)$. Ces résultats révèlent le rôle majeur joué par l'orientation du substrat sur l'orientation préférentielle des films synthétisés. Dans un deuxième temps, une étude microstructurale fine réalisée par diffraction de rayons X en montage haute résolution et par la réalisation de cartographies de l'espace réciproque révèle l'existence d'orientations supplémentaires sur ces films. Ces orientations sont (025) pour les films déposés sur $\text{SrTiO}_3(100)$ et (212) pour ceux déposés sur $\text{SrTiO}_3(110)$. L'existence de l'orientation (212) pour les films déposés sur $\text{SrTiO}_3(110)$ est primordiale, car elle permet d'expliquer les mesures électriques obtenues par microscopie à champ proche dans le chapitre suivant. Enfin, dans un troisième temps, ce chapitre révèle l'existence du composé métastable $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillet lorsqu'il est déposé en couche mince sur un substrat de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ orienté (110). En effet, ce composé, qui adopte une structure pyrochlore à l'état massif, présente une structure type pérovskite lorsqu'il est déposé en couche mince, probablement en raison des contraintes induites par le substrat dans le film. Les études structurales montrent que ce film possède également deux orientations préférentielles, qui sont (001) et (21-2) ou (211). L'ensemble de ses résultats traduit un système complexe d'adaptation d'une maille monoclinique sur un substrat cubique, comme le montre la présence de multi-orientations dont certaines présentent une inclinaison par rapport au plan du substrat.

Dans un quatrième et dernier chapitre, des mesures électriques sont réalisées à l'échelle macroscopique et à l'échelle du nanomètre par microscopie à force atomique en

mode piézoréponse sur les solutions solides déposées en couches minces sur des substrats conducteurs de $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ et $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$.

Les cycles d'hystérésis enregistrés à l'échelle macroscopique montrent le caractère non-linéaire des cycles $P(E)$ obtenus sur ces films. Ceci indique la présence probable du caractère ferroélectrique des films. Les mesures locales réalisées en microscopie à force piézoélectrique confirment l'existence de la ferroélectricité dans ces films. Elles révèlent ainsi l'existence de domaines ferroélectriques dont les composantes des vecteurs de polarisation sont dirigées de façons parallèles et normales au plan de surface du substrat. Les études structurales préalablement réalisées permettent d'expliquer l'existence de ces composantes. Les cristallites orientées (012) et (025) présentes dans les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ indiquent la présence de composantes normales et parallèles au plan du film. Les cristallites orientées (001) et (212) ((211) ou (21-2) dans le cas du film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) pour les films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$ indiquent également la présence de ces composantes. Le caractère ferroélectrique à l'échelle locale de ces films est confirmé par des manipulations faisant appel au basculement des domaines et à l'enregistrement des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux. Enfin, le caractère ferroélectrique du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est démontré; celui-ci présentant des caractéristiques électriques similaires à celles des autres films déposés sur $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(110)$.

L'ensemble de ces mesures permet de démontrer que tous nos films sont bien ferroélectriques. Les valeurs du champ coercitif, de la polarisation rémanente et de la polarisation à saturation restent à déterminer avec précision par des mesures complémentaires. Par ailleurs, la température de Curie élevée de ces matériaux ferroélectriques leur confère des applications potentielles particulièrement intéressantes. Par exemple, dans l'aéronautique spatiale, les matériaux sont confrontés à des milieux extrêmes dont la température peut être particulièrement élevée. Dans ces conditions, l'utilisation de matériaux de type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possédant des températures de Curie très élevées apparaît très pertinente. D'autre part, dans l'industrie de l'automobile, les actionneurs piézoélectriques actuellement employés dans la modulation de carburant (qui permettent de contrôler la combustion des carburants) sont généralement à base de PZT, ce dispositif fonctionnant correctement lorsque la température du milieu reste inférieure à 120°C . Pour des températures plus élevées, le dispositif n'est plus fiable, l'utilisation de matériaux possédant des températures de Curie élevées de type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peut alors s'avérer être une alternative de choix.

Ces solutions solides à structure pérovskite en feuillet nous laissent percevoir des potentialités intéressantes aussi bien dans le domaine de l'aéronautique spatiale que dans celui de l'automobile, et s'avèrent donc être de bons candidats dans le cadre du remplacement des substances à base de plomb.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(151 références)

[[Abbe1873](#)] E. Abbe, « Beiträge zur theorie des mikroskops und der mikroskopischen wahrnehmung », *Arch. Mikroskop. Anat.*, **1873**, 9, 413

[[Abramov1995](#)] Yu.A. Abramov, V.G. Tsirel'son, V.E. Zavodnik, S.A. Ivanov, I.D. Brown, « The chemical bond and atomic displacements in SrTiO₃ from X-ray diffraction analysis », *Acta Crystallographica B*, **1995**, 51, 942

[[Bae2004](#)] S. Bae, D. Hwang, S. Ji, H. Kim, J. Kim, J. Lee, « Method for preparing modified lanthanum titanate based photocatalysts for decomposing water », *Korean Kongkae Taeho Kongbo*, **2004**

[[Bamberger1985a](#)] C.E. Bamberger, H.W. Dunn, G.M. Begun, S.A. Landry, « Substitutional solid solutions from heterotypic lanthanide dititanates Ln_{2-x}Ln'_xTi₂O₇ », *Journal of the Less-Common Metals*, **1985**, 109, 209

[[Bamberger1985b](#)] C.E. Bamberger, G.M. Begun, « A Raman spectroscopy study of the formation of Ln_{2-x}Ln'_xTi_yO_{2y+3} solid solutions », *Journal of the Less-Common Metals*, **1985**, 109, 147

[[Barth1934](#)] T.F.W. Barth, E. Posnjak, « The crystal structure of ilmenite », *Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington*, **1934**, p.265

[[Binning1986](#)] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, « Atomic Force Microscopy », *Physical Review Letters*, **1986**, 56 (9), 930

[[Bocquillon1971](#)] G. Bocquillon, F. Queyroux, C. Susse, R. Collongues, « Phase transformation under pressure of the pyrochlore compound Sm₂Ti₂O₇ », *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Série C : Sciences Chimiques*, **1971**, 272 (7), 572

[[Bondarenko1998](#)] T.N. Bondarenko, V.N. Uvarov, S.V. Borisenko, Yu.A. Teterin, V.P. Dzeganovski, A.M. Sych, Yu.A. Titiv, « Phase transition in oxides Sm₂Ti₂O₇, Eu₂Ti₂O₇ and their electronic structure », *Journal of the Korean Physical Society*, **1998**, 32, S65

[[Borries1940](#)] B. Borries, E. Ruska, « High-resolution microscopy by means of fast electrons », *Ergeb. Exakt. Naturw.*, **1940**, 19, 237

[[Cheetham1983](#)] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, D. Steele, R.I. Taylor, B.T.M. Willis, « Defect structure of fluorite compounds containing excess anions », *Solid State Communications*, **1970**, 8 (3), 171

[[Chen1998](#)] D. Chen, R. Xu, « Hydrothermal synthesis and characterization of La₂M₂O₇ (M = Ti, Zr) powders », *Materials Research Bulletin*, **1998**, 33 (3), 409

- [Chon2003] U. Chon, H.M. Jang, W. Park, « Ferroelectric properties of highly c-axis oriented $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ film-based capacitors », *Solid State Communications*, **2003**, 127 (7), 469
- [Comes1968] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, « The chain structure of BaTiO_3 and KNbO_3 », *Solid State Communications*, **1968**, 6 (10), 715
- [Corriu2008] R. Corriu, N.T. Anh, « Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux », Paris : *Les éditions de l'école polytechnique*, **2008**, VII-205p.
- [Cross1987] L. E. Cross, R. E. Newnham, « Ceramics and Civilisation : History of Ferroelectrics », *The American Ceramic Society*, **1987**, 3, 289
- [Curie1880] P. Curie, J. Curie, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées », *Compte Rendu Académie des Sciences de Paris*, **1880**, 91, 294
- [Daglish2000] M. Daglish, T. Kemmitt, « Ferroelectric thin film - research, development and commercialisation », *IPENZ Transactions*, **2000**, 27 (1), 21
- [Dasgupta2007] P. Dasgupta, Y.M. Jana, A. Nag Chattopadhyay, R. Higashinaka, Y. Maeno and D. Ghosh, « Low-temperature measurements of magnetic susceptibility and specific heat of $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – An XY pyrochlore », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**, 68, 347
- [Desfeux2002] R. Desfeux, A. Da Costa, W. Prellier, « Thickness dependence on the surface morphology and magnetic microstructure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films under different strains », *Surface Science*, **2002**, 497, 81
- [Desfeux2006] R. Desfeux, C. Legrand, A. Da Costa, D. Chateigner, R. Bouregba, G. Poullain, « Correlation between local hysteresis and crystallite orientation in PZT thin films deposited on Si and MgO substrates », *Surface Science*, **2006**, 600, 219
- [Diallo1998] P.T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, « Luminescence properties of $(\text{La,Pr})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, 275-277, 307
- [Diallo2002] P.T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mahiou, « Anti-Stokes luminescence and site selectivity in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ », *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, 341, 139
- [Dumora1971] D. Dumora, R. Von Der Mühl, J. Ravez, « Structure cristalline de CaCrF_5 », *Materials Research Bulletin*, **1971**, 6, 561
- [Eyraud1967] L. Eyraud, « Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité », Paris : *Gauthier- Villars*, **1967**, VIII-183p.
- [Eyraud1990] L. Eyraud, P. Gonnard, B. Claudel « Causes of instability and aging of piezoelectric power ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, **1990**, 73 (7), 1854

- [[Ferri2007](#)] A. Ferri, A. Da Costa, R. Desfeux, M. Detalle, G.S. Wang, D. Remiens, « Nanoscale investigation of electrical properties in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ thin films deposited on platinum and LaNiO_3 electrodes by means of local piezoelectric response », *Integrated Ferroelectrics*, **2007**, 91, 80
- [[Ferri2008a](#)] A. Ferri, « Caractérisation à l'échelle nanométrique de couches minces ferroélectriques de PMN-Pt et de PLZT par microscopie à force piézoélectrique », 188p. *Thèse : Chimie : Université d'Artois*, **2008**
- [[Ferri2008b](#)] A. Ferri, S. Saitzek, A. Da Costa, R. Desfeux, G. Leclerc, R. Bouregba, G. Poullain, « Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)-oriented PLZT 10/40/60 thin films », *Surface Science*, **2008**, 602, 1987
- [[Fewster1997](#)] P.F. Fewster, « Reciprocal space mapping », *Critical Review in Solid State and Mater. Sci.*, **1997**, 22, 69
- [[Fompeyrine1999](#)] J. Fompeyrine, J.W. Seo, J.P. Locquet, « Growth and characterization of ferroelectric $\text{LaTiO}_{3.5}$ thin films », *Journal of the European Ceramic Society*, **1999**, 19, 1493
- [[Fontera2003](#)] C. Frontera, J. Rodriguez-Carvajal, « FullProf as a new tool for flipping ration analysis », *Physica B*, **2003**, 335, 219
- [[Fournié2008](#)] R. Fournié, R. Coelho, « Diélectriques », *Techniques de l'ingénieur*, **2008**, article D 2 300
- [[Franke1995](#)] K. Franke, M. Weihnacht, « Evaluation of electrically polar substances by electric scanning force microscopy. Part I: Measurement signals due to Maxwell stress », *Ferroelectrics Letters Section*, **1995**, 19, 25
- [[Fuierer1991](#)] P.A. Fuierer, R.E. Newnham, « $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, **1991**, 74 (11), 2876
- [[Gasperin1975](#)] M. Gasperin, « Ditungstate de lanthane », *Acta Crystallographica*, **1975**, B31, 2129
- [[Giess1970](#)] E.A. Giess, B.A. Scott, G. Burns, A.W. Smith, B.L. Olson, D.F. O'Kane, « Tungsten bronze-type crystals grown in molten solutions of the pseudosystem $\text{KNbO}_3\text{-LiNbO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ », *Materials Research Bulletin*, **1970**, 5 (2), 109
- [[Godefroy1996](#)] G. Godefroy, « Ferroélectricité », *Techniques de l'ingénieur*, **1996**, article E 1 870
- [[Guinebretière2006](#)] R. Guinebretière, « Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins », *Paris : Hermès Science*, **2006**, VII, 361p.
- [[Han2004](#)] S.W. Han, J.S. Gardner and C.H. Booth, « Structural properties of the geometrically frustrated pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Physical Review B*, **2004**, 69, 024416-1

- [[Haure2003](#)] T. Haure, « Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique », 239p. *Thèse : Chimie, Chimie physique : Université de Limoges*, **2003**
- [[Havelia2008](#)] S. Havelia, K.R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P.A. Salvador, « Growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_3 thin films using pulsed laser deposition », *Journal of Crystal Growth*, **2008**, 310, 1985
- [[Havelia2009](#)] S. Havelia, S. Wang, K.R. Balasubramaniam, P.A. Salvador, « Thin film synthesis and structural characterization of a new kinetically preferred polymorph in the $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = La - Y) family », *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9 (10), 4546
- [[He2009](#)] H. He, « Processing dependences of microstructure of ferroelectric thin films », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2009**, 12, 19
- [[Hennings1977](#)] D. Hennings, H. Schreinemacher, « Temperature dependence of the segregation of calcium titanate from solid solutions of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ and its effect on the dielectrics properties », *Materials Research Bulletin*, **1977**, 12 (12), 1221
- [[Holland1997](#)] T.J.B. Holland, S.A.T. Redfern, « UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics », *Journal of Applied Crystallography*, **1997**, 30, 84
- [[Horcas2007](#)] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, « WSxM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology », *Review of Scientific Instruments*, **2007**, 78, 013705
- [[Huebner1992a](#)] N. Huebner, R. Gruehn, « Praeparation, thermisches verhalten sowie stoukturuntersuchung von $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Journal of Alloys Compound*, **1992**, 183, 85
- [[Huebner1992b](#)] N. Huebner, R. Gruehn, « $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$: Preparation und struktur », *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1992**, 616, 86
- [[Hwang2003](#)] D. Hwang, J. Lee, W. Li, S. Oh, « Electronic band structure and photocatalytic activity of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd) », *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 4963
- [[Hwang2005](#)] D. Hwang, H. Kim, J. Lee, J. Kim, W. Li, S. Oh, « Photocatalytic hydrogen production from water over M-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (M = Cr, Fe) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm) », *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 2093
- [[Ishizawa1982](#)] N. Ishizawa, F. Marumo, S. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura, « Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Acta Crystallographica*, **1982**, B38, 368
- [[Jaffe1954](#)] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, « Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics », *Journal of Applied Physics*, **1954**, 25, 809
- [[Jaffe1971](#)] B. Jaffe, W.R. Cook, H.L. Jaffe, « Piezoelectric ceramics », London, New York : *Academic Press*, **1971**, IX-317p.

[Jeon1998] S. Jeon, K. Cho, H. Nam, C. Park, S. Jang, H. Lee, « Crystallization and dielectric properties of lanthanum titanate thin films by metalorganic decomposition », *Journal of the Korean Physical Society*, **1998**, 32, S1657

[Joseph2008] L.K. Joseph, K.R. Dayas, S. Damodar, B. Krishnan, K. Krishnankutty, V.P.N. Nampoore, P. Radhakrishnan, « Photoluminescence studies on rare earth titanates prepared by self-propagating high temperature synthesis method », *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomecular Spectroscopy*, **2008**, 71, 1281

[Kaminskii1996] A.A. Kaminskii, in : *Crystalline Laser : Physical Processes and Operating Schemes*, CRC Press, USA, **1996**, (chapitre 1).

[Kawai2009] M. Kawai, S. Inoue, M. Mizumaki, N. Kawamura, N. Ichikawa, Y. Shimakawa, « Reversible changes of epitaxial thin films from perovskite LaNiO_3 to infinite-layer structure LaNiO_2 », *Applied Physics Letters*, **2009**, 94, 082102

[Kim2002a] W. Kim, S. Ha, S. Yun, H. Park, « Microstructure and electrical properties of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) », *Thin Solid Films*, **2002**, 420-421, 575

[Kim2002b] W. Kim, S. Ha, J. Yang, H. Park, « Fabrication and characterization of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ films for ferroelectric-gate field effect transistor applications », *Ferroelectrics*, **2002**, 271, 333

[Kim2002c] W.S. Kim, J.K. Yang, C.K. Lee, H.S. Lee, H.H. Park, « Synthesis and characterization of ferroelectric properties of $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films with Ce^{3+} by chemical solution deposition », *Thin Solid Films*, **2002**, 420, 575

[Kim2003] K.H. Kim, D.P. Norton, J.D. Budai, M.F. Chisholm, B.C. Sales, D.K. Christen, C. Cantoni, « Epitaxial structure and transport in LaTiO_{3+x} films on (001) SrTiO_3 », *Physica Status Solidi*, **2003**, 200 (2), 346

[Kim2005] J. Kim, D. Hwang, H. Kim, S. Bae, J. Lee, W. Li, S. Oh, « Highly efficient overall water splitting through optimization of preparation and operation conditions of layered perovskite photocatalysts », *Topics in Catalysis*, **2005**, 35 (3-4), 295

[Kimura1972] M. Kimura, S. Nanamatsu, K. Doi, S. Matsushita, M. Takahashi, « Electrooptic and piezoelectric properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystal », *Japanese Journal of Applied Physics*, **1972**, 11, 904

[Kimura1974] M. Kimura, S. Nanamatsu, T. Kawamura, S. Matsushita, « Ferroelectric, electrooptic and piezoelectric properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystal », *Japanese Journal of Applied Physics*, **1974**, 13 (9), 1473

[Knop1969] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, « Pyrochlores. V. Thermoanalytic, X-Ray, neutron, infrared, and dielectric studies of $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ titanates », *Canadian Journal of Chemistry*, **1969**, 47, 971

[Koz'min1997] P.A. Koz'min, N.A. Zakharov, M.D. Surazhskaya, « Crystal structure of $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Inorganic Materials*, **1997**, 33 (8), 850

[[Krishnankutty2008](#)] K. Krishnankutty, K.R. Dayas, « Synthesis and characterization of monoclinic rare earth titanates, $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = La, Pr, Nd), by a modified SHS method using inorganic activator », *Bulletin of Materials Science*, **2008**, 31 (6), 907

[[Legrand2006](#)] C. Legrand Blach, « Caractérisation de couches minces de Titano-Zirconate de Plomb (PZT) par des modes électriques de la microscopie à champ proche », 152p. *Thèse : Chimie* : Université d'Artois, **2006**

[[Legrand2007](#)] C. Legrand, A. Da Costa, R. Desfeux, C. Soyer, D. Rèmesiens, « Piezoelectric evaluation of ion beam etched $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by piezoresponse force microscopy », *Applied Surface Science*, **2007**, 253, 4942

[[Li2004](#)] A. Li, Y. Wang, S. Huang, J. Cheng, D. Wu, N. Ming, « Effect of in situ applied electric field on the growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by chemical solution deposition », *Journal of Crystal Growth*, **2004**, 268, 198

[[Li2006](#)] Z. Li, H. Xue, X. Wang, X. Fu, « Characterizations and photocatalytic activity of nanocrystalline $\text{La}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Pr, Gd, Er) solid solutions prepared via a polymeric complex method », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2006**, 206, 56

[[Li2007](#)] H. Li, G. Chen, Z. Li, C. Zhou, « Synthesis and photocatalytic decomposition of water under visible light irradiation of $\text{La}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ with pyrochlore structure », *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2007**, 23 (5), 761

[[Lian2007](#)] J. Lian, F.X. Zhang, M.T. Peters, L.M. Wang, R.C. Ewing, « Ion beam irradiation of lanthanum and thorium-doped yttrium titanates », *Journal of Nuclear Materials*, **2007**, 362, 438

[[Lines1977](#)] M.E. Lines, A.M. Glass, « Principles and applications of ferroelectrics and related materials », New York : *Oxford Classic Texts in the Physical Sciences*, **1977**, XV-664p.

[[Liu2008](#)] C.E. Liu, M. Richard-Plouet, D. Albertini, M.P. Besland, L. Brohan, « $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films on $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films prepared by Chemical Solution Deposition », *Journal of Physics : Conference Series*, **2008**, 94, 1

[[Livage2000](#)] J. Livage, « Les procédés sol-gel », *Revue verre*, **2000**, 6 (5), 1

[[MacChesney1962](#)] J.B. MacChesney, H.A. Sauer, « The system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; phase equilibria and electrical properties », *Journal of the American Ceramic Society*, **1962**, 45 (9), 416

[[Masò2008](#)] N. Masò, H. Beltran, E. Cordoncillo, D.E. Sinclair, A.R. West, « Polymorphism and dielectric properties of Nb-doped BaTiO_3 », *Journal of the American Ceramic Society*, **2008**, 91 (1), 144

[[Merz1949](#)] W.J. Merz, « The electrical and optical behaviour of BaTiO_3 single domain crystals », *Physical Review*, **1949**, 76 (8), 1221

[[Micheron1985](#)] F. Micheron, « Ferroélectricité », *Techniques de l'ingénieur*, **1985**, article E 1 870

- [[Milanova1996](#)] M.M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima, M. Yoshimura, « A simple solution route to the synthesis of pure $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 700-800°C by polymerized complex method », *Journal of Alloys and Compounds*, **1996**, 242, 6
- [[Molenat2007](#)] G. Molenat, M. Thomas, J. Galy, A. Couret, « Spark Plasma Sintering, a promising route in powder metallurgy; application to titanium aluminide alloys », *Advanced Engineering Materials*, **2007**, 9 (8), 667
- [[Mueller1940](#)] H. Mueller, « Properties of Rochelle Salt IV », *Physical Review*, **1940**, 58 (9), 805
- [[Nanamatsu1974](#)] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, « A new ferroelectric : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Ferroelectrics*, **1974**, 8, 511
- [[Nanot1973](#)] M. Nanot, F. Queyroux, J.C. Gilles, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série C*, **1973**, 277, 505
- [[Nanot1974](#)] M. Nanot, F. Queyroux, J.C. Gilles, A. carpy, J. Galy, « Phases multiples dans les systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - CaTiO_3 : Les séries homologues de formules $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ », *Journal of Solid State Chemistry*, **1974**, 11, 272
- [[Noheda1999](#)] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.E. Park, « A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution », *Applied Physics Letters*, **1999**, 74, 2059
- [[Ogawa1946](#)] S. Ogawa, « On polymorphic change of barium titanate », *Journal of the Physical Society of Japan*, **1946**, 1 (1), 32
- [[Ohtomo2002](#)] A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, « Epitaxial growth and electronic structure of LaTiO_x films », *Applied Physics Letters*, **2002**, 80 (21), 3922
- [[Padurow1954](#)] N.N. Padurow, C. Schusterius, « Solid solutions in the pyrochlore-type system (La_2O_3 - SnO_2 - TiO_2) », *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, **1954**, 31, 391
- [[Park2001](#)] S. Park, J. Park, C. Kim, H. Park, H. Jang, « Photoluminescence behavior of Al^{3+} , Pr^{3+} doped perovskite-type $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ and pyrochlore-type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Journal of the Korean Ceramic Society*, **2001**, 38 (9), 806
- [[Pivak2007](#)] Y.V. Pivak, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, J.R. Frade, F.M.B. Marques, « Ionic and electronic transport in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_9$ -based materials », *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 1259
- [[Prasadarao1992a](#)] A.V. Prasadarao, U. Selvaraj, S. Komarneni, A.S. Bhalla, « Sol-gel synthesis of the $\text{Ln}_2(\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd})\text{Ti}_2\text{O}_7$ », *Journal of Materials Research*, **1992**, 7 (10), 2859
- [[Prasadarao1992b](#)] A.V. Prasadarao, U. Selvaraj, S. Komarneni, A.S. Bhalla, « Fabrication of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by a sol-gel technique », *Ferroelectrics Letters*, **1992**, 14, 65

- [[Rajagopal1962](#)] A.K. Rajagopal, R. Srinivasan, « Lattice dynamics of cubic perovskite structures, in particular SrTiO₃ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1962**, 23 (6), 633
- [[Ravindran2006](#)] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, O. Eriksson « Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃ », *Physical Review B*, **2006**, 74, 224412
- [[Rodriguez1993](#)] J.Rodriguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Physica B : Condensed Matter*, **1993**, 192 (1-2), 55
- [[Roth1956](#)] R. Roth, « Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and quadrivalent ions », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **1956**, 56, 17
- [[Saito2002](#)] K. Saito, T. Oikawa, I. Yamaji, T. Akai, H. Funakubo, « Domain structure in epitaxial Pb(Zr_{0.68}Ti_{0.32})O₃ thin films », *Journal of Crystal Growth*, **2002**, 237-239, 464
- [[Saito2006](#)] K. Saito, A. Ulyanenko, V. Grossmann, H. Röss, L. Bruegemann, H. Ohta, T. Kurosawa, S. Ueki, H. Funakubo, « Structural characterization of BiFeO₃ thin films by reciprocal space mapping », *Japanese Journal of Applied Physics*, **2006**, 45(9B), 7311
- [[Saitzek2004](#)] S. Saitzek, G. Guirleo, F. Guinneton, L. Sauques, S. Villain, K. Aguir, C. Leroux, J.R. Gavarrí, « New thermochromic bilayers for optical or electronic switching systems », *Thin Solid Films*, **2004**, 449, 166
- [[Sandstrom2003](#)] M.M. Sandstrom, P. Fuierer, « Sol-gel synthesis of textured lanthanum titanate thin films », *Journal of Materials Research*, **2003**, 18 (2), 357
- [[Sarkisov1946](#)] E.S. Sarkisov, V.R. Berdnikov, Yu.M. Khozhainov, G.P. Golovina, « Preparation of samarium titanate, Sm₂Ti₂O₇ », *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1968**, 4 (8), 1371
- [[Sawaguchi1953](#)] E. Sawaguchi, « Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ », *Journal of the Physical Society of Japan*, **1953**, 8 (5), 615
- [[Sawyer1930](#)] C.B. Sawyer, C.H. Tower, « Rochelle salt as a dielectric », *Physical Review*, **1930**, 35, 269
- [[Sayir2006](#)] A. Sayir, S.C. Farmer, F. Dynys, « High temperature piezoelectric La₂Ti₂O₇ », *Ceramic Transactions*, **2006**, 179, 57
- [[Scheunemann1975](#)] K. Scheunemann, H.K. Müller-Buschbaum, « Zur Kristallstruktur von La₂Ti₂O₇ », *Journal of inorganic and Nuclear Chemistry*, **1975**, 37, 1879
- [[Schmalle1993](#)] H.W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, A. Linden, J.G. Bednorz, « The twin structure of La₂Ti₂O₇: X-ray and Transmission Electron Microscopy studies », *Acta Crystallographica*, **1993**, B49, 235
- [[Seo2001](#)] J.W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.P. Locquet, « Oxidation mechanism of LaTiO_{3.5} thin films », *Physical Review B*, **2001**, 63, 205401

- [[Shannon1976](#)] R.D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallographica A*, **1976**, 32, 751
- [[Sheppard2007](#)] L.R. Sheppard, M.F. Zhou, A. Atanacio, T. Bak, J. Nowotny, K.E. Prince, « Determination of niobium diffusion in titania and zirconia using secondary ion mass spectrometry », *Advances in Applied Ceramics*, **2007**, 106 (1-2), 89
- [[Shimada2007](#)] Y. Shimada, H. Kiyama, Y. Tokura, « Magnetoelectric emission in rare-earth doped ferroelectric crystals $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:R}^{3+}$ (R = Er, Eu, and Nd) », *Physical Review B*, **2007**, 75, 245125
- [[Shiozaki1963](#)] Y. Shiozaki, T. Mitsui, « Powder neutron diffraction study of LiNbO_3 », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1963**, 24 (8), 1057
- [[Shirane1952](#)] G. Shirane, A. Takeda, « Phase transition in solid solution of PbZrO_3 and PbTiO_3 : I. Small concentrations of PbTiO_3 », *Journal of the Physical Society of Japan*, **1952**, 7 (1), 5
- [[Shlyakhtina2005](#)] A.V. Shlyakhtina, A.V. Knotko, M.V. Boguslavskii, S.Yu. Stefanovich, D.V. Peryshkov, I.V. Kolbanev, L.G. Shcherbakova, « Effects of the synthesis procedure, doping and non-stoichiometry on the order-disorder transformation in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Tm-Lu) oxygen-ion conductors », *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 2297
- [[Skapin2000](#)] S.D. Skapin, D. Kolar, D. Suvorov, « Phase stability and equilibria in the La_2O_3 - TiO_2 system », *Journal of the European Ceramic Society*, **2000**, 20, 1179
- [[Smolenski1961](#)] G.A. Smolenski, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, *Soviet Physics Solid State*, **1961**, 2, 2651
- [[Song2007](#)] H. Song, T. Peng, P. Cai, H. Yi, C. Yan, « Hydrothermal synthesis of flaky crystallized $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ for producing hydrogen from photocatalytic water splitting », *Catalysis Letters*, **2007**, 113 (1-2), 54
- [[Subramanian1983](#)] M.A. Subramanian, G. Abravamudan, G.V. Subba Rao, « Oxide pyrochlores - A review », *Progress in Solid State Chemistry*, **1983**, 15, 55
- [[Swartz1984](#)] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, L.E. Cross, « Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, **1984**, 67 (5), 311
- [[Syamaprasad1988](#)] U. Syamaprasad, R.K. Galgali, B.C. Mohanty, « Dielectric properties of the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ system », *Materials Letters*, **1988**, 7 (5-6), 197
- [[Sych1987](#)] A.M. Sych, Yu.A. Titov, L.F. Nedil'ko, B. Tanirbergenov, K.U. Baimbetov, S.G. Andreeva, « Conditions of isovalent substitution of rare earth atoms in ferroelectric rare earth titanium oxides, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, with layered perovskite-type structure », *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **1987**, 32 (11), 2625

[[Takahashi1991](#)] J. Takahashi, K. Kageyama, T. Hayashi, « Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) », *Japanese Journal of Applied Physics*, **1991**, 30 (9B), 2354

[[Takahashi1993](#)] J. Takahashi, K. Kageyama, K. Kodaira, « Microwave dielectric properties of lanthanide titanate ceramics », *Japanese Journal of Applied Physics*, **1993**, 32, 4327

[[Takamura2002](#)] H. Takamura, K. Enomoto, A. Kamegawa, M. Okada, « Electrical conductivity of layered compounds in $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ systems prepared by the Pechini process », *Solid State Ionics*, **2002**, 154-155, 581

[[Tanaka1985](#)] M. Tanaka, H. Sekii, K. Ohi, « Structural study of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by Convergent-Beam Electron Diffraction and Electron Microscopy », *Japanese Journal of Applied Physics*, **1985**, 24 (2) supplement, 814

[[Terki2005](#)] R. Terki, « Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique », 185p. *Thèse : Chimie : Université de Franche-Comté et Université de Technologie de Belfort-Montbéliard*, **2005**

[[Titov2001](#)] Yu.A. Titov, A.M. Sych, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk, « Synthesis, structure and ferroelectrics properties of heteroblock slab phases in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-LaTaO}_4$ system », *Journal of Alloys and Compounds*, **2001**, 316, 309

[[Titov2002](#)] Yu.A. Titov, A.M. Sych, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk, M.S. Slobodyanik, « Formation, condition of existence and peculiarities of $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ slab perovskite-like structure », *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, 337, 89

[[Todorovsky2002](#)] D.S. Todorovsky, M.M. Getsova, M.A. Vasileva, « Thermal decomposition of lanthanum-titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium », *Journal of Materials Science*, **2002**, 37, 4029

[[Todorovsky2007](#)] D.S. Todorovsky, R.V. Todorovska, M.M. Milanova, D.G. Kovacheva, « Deposition and characterisation of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films via spray pyrolysis process », *Applied Surface Science*, **2007**, 253, 4560

[[Uno2005](#)] M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, K. Horisaka, S. Yamanaka, « Photoelectrochemical study of lanthanide titanium oxides, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{and Gd}$) », *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 400, 270

[[VanLanduyt1969](#)] J. Van Landuyt, G. Remaut, S. Amelinckx, « The electron microscopic observation of ferroelectric domains and dislocations in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals », *Materials Research Bulletin*, **1969**, 4 (5), 329

[[Vegard1921](#)] L. Vegard, *Zhurnal Physics*, **1921**, 17, 5; *Zhurnal Kristallogr.*, **1928**, 67, 239

[[VonHippel1944](#)] A. Von Hippel, « High dielectric constant ceramics », *NDRC Div. 14, Rept. 300, PB. 4660*, **1944**

[[VonSchnering1968](#)] H.G. Von Schnering, P. Bleckmann, « Ternære fluoride ABF_4 eines neuen strukturtyps », *Z. Naturwiss.*, **1968**, 55, 342

[[Wainier1938](#)] E. Wainer, N. Salomon, « Electrical Reports », *Titanium Alloys Manufacturing Division, National Lead Co. Reports* No. 8, 9, 10, **1938 – 1943**

[[Wang2004](#)] H. Wang, « Growth and polarization feature studies on rapid thermally processed preferentially c-axis-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Si by sol-gel », *Materials Science and Engineering B*, **2004**, 111, 64

[[West1930](#)] J. West, « Crystal structure of KH_2PO_4 », *Zeitschrift für Kristallographie*, **1930**, 74, 306

[[Westin2008](#)] G. Westin, M. Ottoson, A. Pohl, « Alkoxide route to $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ epitaxial thin films on SrTiO_3 », *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 4673

[[Whitmore1965](#)] R.E. Whitmore, J.L. Vossen, « Plasma anodized lanthanum titanate films », *Radio Corporation of America, Communications Systems Division New York*, **1965**, 1 (1), 10

[[Wul1945](#)] B.M. Wul, I.M. Goldman, « Dielectric constants of titanates of metals of the second group », *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1945**, 46, 154

[[Yamamoto1991](#)] J.K. Yamamoto, A.S. Bhalla, « Piezoelectric properties of layered perovskite $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = La and Nd) single-crystal fibers », *Journal of Applied Physics*, **1991**, 70, 4469

[[Yan2009](#)] H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M.J. Reece, « Piezoelectric ceramics with super-high Curie points », *Journal of the American Ceramic Society*, **2009**, 92 (10), 2270

[[Yoshida2007](#)] H. Yoshida, K. Inaba, N. Sato, « X-ray diffraction reciprocal space mapping study of the thin film phase of pentacene », *Applied Physics Letters*, **2007**, 90, 181930

[[Zakharov1978](#)] N.A. Zakharov, E.F. Kustov, V.S. Krikorov, S. Yu. Stefanovich, V.B. Loshchenov, « Spectroscopic properties of neodymium-doped lanthanum dititanate single crystals », *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **1978**, 4 (17), 1043

[[Zhang2007](#)] F.X. Zhang, J. Lian, U. Becker, R.C. Ewing, L.M. Wang, J. Hu, S.K. Saxena, « Structural change of layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at high pressures », *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 571

[[Zhao2005a](#)] Z. Zhao, Y. Zhang, J. Yang, H. Li, W. Song, X. Zhao, « Low-temperature synthesis of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystal by Metallorganic Decomposition Method », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2005**, 113 (1), 67

[[Zhao2005b](#)] Z.T. Zhao, Y.M. Zhang, J. Yang, H. Li, W. Song, X.Q. Zhao, « Low temperature synthesis of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystal by Metallorganic Decomposition Method », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2005**, 113 (1), 67

[\[Zhong1995\]](#) Y.J. Zhong, F. Azough, R. Freer, « The effect of $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ second phase on the microstructure and dielectric properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, **1995**, 15, 255

Annexe 1

Tableau 1 : Les 10 groupes ponctuels pyroélectriques [\[Eyraud1967\]](#)

Systèmes	Triclinique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupes Ponctuels Polaires	1	2, m	mm
Systèmes	Tétragonal	Trigonal	Hexagonal
Groupes Ponctuels Polaires	4, 4mm	3, 3m	6, 6mm

Annexe 2.1

Produits	Fournisseurs	M (g/mol)	N° CAS	Pureté	T _{éb} (°)	densité
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich	433,01	10277-43-7	99,99%	-	-
Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich	444,46	13759-83-6	99,99%	-	-
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	ACROS	284,26	546-68-9	98%	46	0,950
(CH ₃ -CO) ₂ CH ₂	Sigma Aldrich	100,12	123-54-6	99+%	140,4	0,975
HO(CH ₂) ₂ OCH ₃	Aldrich	76,10	109-86-4	99%	123-126	0,965
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Alfa Aesar	438,35	16454-60-7	99,9%	-	-
Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Alfa Aesar	435,02	10361-80-5	99,9%	-	-

Tableau 2.a : Caractéristiques des réactifs de synthèse

Annexe 2.2

composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	β (°)
La ₂ Ti ₂ O ₇	7,8084(4)	5,5464(4)	13,0108(10)	557,076(46)	98,6469(59)
La _{1,8} Pr _{0,2} Ti ₂ O ₇	7,7979(5)	5,5418(3)	12,9999(10)	555,430(42)	98,6255(52)
La _{1,6} Pr _{0,4} Ti ₂ O ₇	7,7931(6)	5,5363(3)	13,0019(10)	554,624(49)	98,6239(66)
La _{1,4} Pr _{0,6} Ti ₂ O ₇	7,7692(4)	5,5269(3)	13,0035(7)	552,017(37)	98,6471(49)
La _{1,2} Pr _{0,8} Ti ₂ O ₇	7,7608(4)	5,5236(3)	13,0081(10)	551,479(41)	98,6244(51)
LaPrTi ₂ O ₇	7,7558(4)	5,5196(3)	12,9998(7)	550,185(37)	98,6477(49)
La _{0,8} Pr _{1,2} Ti ₂ O ₇	7,7470(4)	5,5143(3)	12,9951(10)	548,881(41)	98,6155(51)
La _{0,5} Pr _{1,5} Ti ₂ O ₇	7,7373(4)	5,5055(3)	13,0046(7)	547,600(37)	98,6963(49)
La _{0,2} Pr _{1,8} Ti ₂ O ₇	7,7236(4)	5,4970(3)	12,9989(10)	545,530(41)	98,7087(51)
Pr ₂ Ti ₂ O ₇	7,7134(4)	5,4912(3)	12,9917(7)	544,193(37)	98,6860(49)

Tableau 2b : Paramètres de maille de (La_{1-x}Pr_x)₂Ti₂O₇, 0 ≤ x ≤ 1

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	β (°)
La ₂ Ti ₂ O ₇	7,8084(4)	5,5463(4)	13,0106(1)	557,083(50)	98,6462(51)
La _{1,8} Nd _{0,2} Ti ₂ O ₇	7,7996(4)	5,5410(4)	13,0017(8)	555,724(44)	98,6493(52)
La _{1,6} Nd _{0,4} Ti ₂ O ₇	7,7806(4)	5,5299(4)	13,0043(8)	553,119(43)	98,6627(52)
La _{1,4} Nd _{0,6} Ti ₂ O ₇	7,7755(4)	5,5272(4)	13,0135(8)	552,850(41)	98,6583(49)
La _{1,2} Nd _{0,8} Ti ₂ O ₇	7,7510(4)	5,5139(4)	13,0048(8)	549,327(39)	98,6629(50)
LaNdTi ₂ O ₇	7,7349(4)	5,5042(4)	12,9983(8)	546,993(38)	98,6639(49)
La _{0,8} Nd _{1,2} Ti ₂ O ₇	7,7203(4)	5,4965(4)	13,0052(8)	545,755(42)	98,6743(51)
La _{0,5} Nd _{1,5} Ti ₂ O ₇	7,7023(4)	5,4856(4)	13,0046(8)	543,127(41)	98,6824(51)
La _{0,2} Nd _{1,8} Ti ₂ O ₇	7,6816(4)	5,4711(4)	12,9977(8)	539,983(43)	98,6638(51)
Nd ₂ Ti ₂ O ₇	7,6617(4)	5,4607(4)	12,9863(8)	536,993(42)	98,6711(50)

Tableau 2c : Paramètres de maille de (La_{1-x}Nd_x)₂Ti₂O₇, 0 ≤ x ≤ 1

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	β (°)
La ₂ Ti ₂ O ₇	7,8084(4)	5,5464(4)	13,0109(10)	557,076(46)	98,6469(52)
La _{1,8} Sm _{0,2} Ti ₂ O ₇	7,7950(4)	5,5398(3)	13,0082(7)	555,357(38)	98,6373(49)
La _{1,6} Sm _{0,4} Ti ₂ O ₇	7,7708(4)	5,5277(3)	13,0051(7)	552,260(37)	98,6617(49)
La _{1,4} Sm _{0,6} Ti ₂ O ₇	7,7541(4)	5,5162(3)	13,0000(8)	550,429(39)	98,6438(51)
La _{1,2} Sm _{0,8} Ti ₂ O ₇	7,7373(4)	5,5057(3)	13,0120(7)	547,938(37)	98,6910(49)
LaSmTi ₂ O ₇	7,7154(4)	5,4902(3)	13,0030(7)	544,476(37)	98,6918(49)
La _{0,8} Sm _{1,2} Ti ₂ O ₇	7,6974(4)	5,4775(3)	12,9996(7)	541,773(36)	98,7128(49)
La _{0,6} Sm _{1,4} Ti ₂ O ₇	7,6751(4)	5,4645(3)	12,9938(7)	538,675(36)	98,7158(49)
La _{0,4} Sm _{1,6} Ti ₂ O ₇	7,6613(4)	5,4558(3)	13,0003(7)	537,095(36)	98,7338(49)

Tableau 2d : Paramètres de maille de (La_{1-x}Sm_x)₂Ti₂O₇, 0 ≤ x ≤ 0.8

RÉSUMÉ

Les contraintes environnementales préconisent le remplacement des substances à base de plomb présentes dans les équipements électroniques. Dans ce cadre, nous avons synthétisé par voie sol-gel des solutions solides de $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) sous forme massive et en couches minces sur des substrats de $SrTiO_3$ -Nb orientés (100) et (110). Sous forme de céramiques, les propriétés piézoélectriques des solutions solides à structure pérovskite en feuillet sont révélées. Sous forme de couches minces, l'investigation par diffraction de rayons X (DRX) en mode θ/θ montre que les films présentaient une orientation préférentielle (012) lorsqu'ils sont déposés sur des substrats de $SrTiO_3$ orientés (100) et (001) lorsqu'ils sont déposés sur des substrats orientés (110). Des mesures par DRX haute résolution et des cartographies de l'espace réciproque révèlent l'existence d'orientations supplémentaires sur ces films. Ces orientations sont (025) pour les films déposés sur $SrTiO_3$ (100) et (212) pour les films déposés sur $SrTiO_3$ (110). Les mesures électriques réalisées à l'échelle macroscopique laissent présager le caractère ferroélectrique des films. Les études menées à l'échelle locale en microscopie à force piézoélectrique (PFM) confirment la ferroélectricité de tous les films. Cette microscopie met en évidence l'existence de domaines ferroélectriques dans lesquels les vecteurs de polarisation présentent des composantes dans et hors du plan du film, en bon accord avec les mesures en DRX HR. Ces résultats prometteurs placent ces solutions solides comme des candidats potentiels dans le cadre du remplacement des substances à base de plomb dans les équipements électroniques.

Mots clés : $A_2B_2O_7$, solution solide, pérovskite en feuillet, couche mince, sol-gel, diélectrique, piézoélectrique, ferroélectrique, diffraction de rayons X haute résolution, cartographie du réseau réciproque, microscopie à force atomique (AFM), microscopie à force piézoélectrique (PFM).

ABSTRACT

The environmental constraints advocate the replacement of lead-based substances found in electronic equipments. In this context, we have synthesized $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) solid solutions as bulks and thin films deposited on $SrTiO_3$ -Nb substrates oriented (100) or (110). In ceramics' form, ferroelectric and piezoelectric properties of these layered perovskite solid solutions are found. In thin films' form, the investigation by θ/θ X-ray diffraction (XRD) shows a (012) preferred orientation for the films deposited on (100)- $SrTiO_3$ substrates and (001) for (110)- $SrTiO_3$ substrates' films. The measurements by high resolution XRD and reciprocal space mappings reveal the existence of supplementary orientations on these films, which are (025) for films deposited on (100)- $SrTiO_3$ substrates and (212) for films deposited on (110)- $SrTiO_3$ substrates. The macroscopic electrical measurements suggest a ferroelectric nature in these samples. The local electrical measurements performed by piezoelectric force microscopy (PFM) confirm the ferroelectricity in all films. This microscope reveals the existence of ferroelectric domains which the polarization vectors have components in and out of film's plane, in good agreement with HR-XRD results.

These promising results place these solid solutions as potential candidates under the replacement of lead-based substances in electronic equipments.

Keywords: $A_2B_2O_7$, solid solution, layered perovskite structure, thin film, sol-gel, dielectric, piezoelectric, ferroelectric, high resolution X-ray diffraction, reciprocal space mapping, atomic force microscopy (AFM), piezoelectric force microscopy (PFM).